

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-160488 ←

(43)Date of publication of application : 12.06.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/14
C09K 11/06
H05B 33/22

(21)Application number : 11-341923

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 01.12.1999

(72)Inventor : UEDA NORIKO
OKUBO YASUSHI
KITA HIROSHI

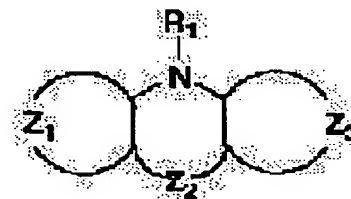
(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element and a new electroluminescent element materials emitting high brightness light.

SOLUTION: With an electroluminescent element which pinches light-emitting layer having a single-layer or multiple-layer organic compound film between opposing anode and cathode, at least one layer of the organic compound film contains at least one kind of compounds indicated by the formula.

一般式(I)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

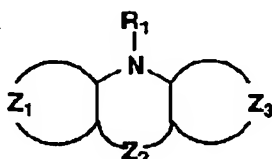
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic electroluminescent element characterized by the thing of the compound of this organic compound thin film further expressed with the following general formula (I) for which a kind is contained at least at least between the anode plates and cathode which counter mutually in the organic electroluminescent element which pinches the luminous layer which has a monolayer or the organic compound thin film of two or more layers.

[Formula 1]

一般式(I)

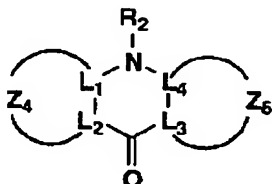


(Z1 expresses aromatic series heterocycle among a formula, Z2 expresses a connection radical or a mere joint hand, Z3 expresses an aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle, and R1 expresses a hydrogen atom or a substituent.)

[Claim 2] The organic electroluminescent element characterized by the thing of the compound of this organic compound thin film further expressed with the following general formula (II) for which a kind is contained at least at least between the anode plates and cathode which counter mutually in the organic electroluminescent element which pinches the luminous layer which has a monolayer or the organic compound thin film of two or more layers.

[Formula 2]

一般式(II)

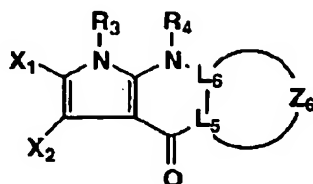


(Z4 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L1 and L2 among a formula, and Z5 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L3 and L4.) L1, L2, L3, and L4 express a methine group respectively. R2 expresses a hydrogen atom or a substituent.

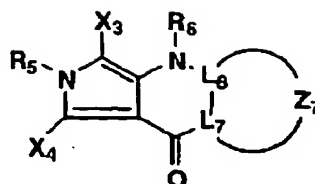
[Claim 3] The organic electroluminescent element characterized by the thing of the compound of this organic compound thin film further expressed with the following general formula (III), a general formula (IV), a general formula (V), a general formula (VI), or a general formula (VII) for which a kind is contained at least at least between the anode plates and cathode which counter mutually in the organic electroluminescent element which pinches the luminous layer which has a monolayer or the organic compound thin film of two or more layers.

[Formula 3]

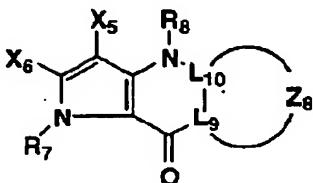
一般式(III)



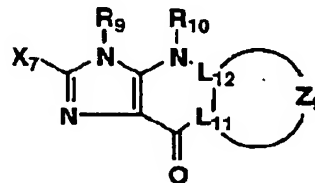
一般式(IV)



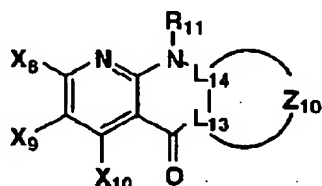
一般式(V)



一般式(VI)



一般式(VII)

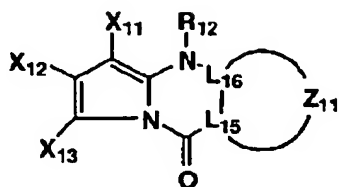


(X1, X2, R3, and R4 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (III), it may join together mutually through direct or a substituent, and X1 and X2 may form the condensed ring.) Z6 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L5 and L6. L5 and L6 express a methine group respectively. X3, X4, R5, and R6 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (IV), it may join together mutually through direct or a substituent, and X3 and X4 may form the condensed ring. Z7 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L7 and L8. L7 and L8 express a methine group respectively. X5, X6, R7, and R8 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (V), it may join together mutually through direct or a substituent, and X5 and X6 may form the condensed ring. Z8 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L9 and L10. L9 and L10 express a methine group respectively. X7, R9, and R10 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (VI), and Z9 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L11 and L12. L11 and L12 express a methine group respectively. X8, X9, X10, and R11 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (VII), and it may join together mutually through direct or a substituent, and adjoining X8, and X9, X9 and X10 may form the condensed ring. Z10 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L13 and L14. L13 and L14 express a methine group respectively.

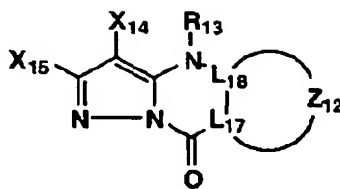
[Claim 4] The organic electroluminescent element characterized by the thing of the compound of this organic compound thin film further expressed with the following general formula (VIII), a general formula (IX), or a general formula (X) for which a kind is contained at least at least between the anode plates and cathode which counter mutually in the organic electroluminescent element which pinches the luminous layer which has a monolayer or the organic compound thin film of two or more layers.

[Formula 4]

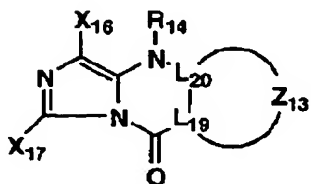
一般式(VIII)



一般式(IX)



一般式(X)

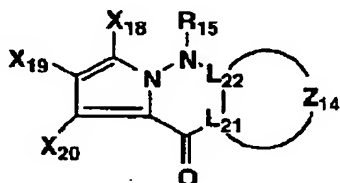


(X11, and X12, X13 and R12 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (VIII), and it may join together mutually through direct or a substituent, and adjoining X11, and X12, X12 and X13 may form the condensed ring.) Z11 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L15 and L16. L15 and L16 express a methine group respectively. X14, X15, and R13 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (IX), it may join together mutually through direct or a substituent, and X14 and X15 may form the condensed ring. Z12 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L17 and L18. L17 and L18 express a methine group respectively. X16, X17, and R14 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (X), and Z13 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L19 and L20. L19 and L20 express a methine group respectively.

[Claim 5] The organic electroluminescent element characterized by the thing of the compound of this organic compound thin film further expressed with the following general formula (XI) for which a kind is contained at least between the anode plates and cathode which counter mutually in the organic electroluminescent element which pinches the luminous layer which has a monolayer or the organic compound thin film of two or more layers.

[Formula 5]

一般式(XI)

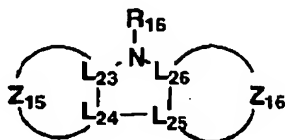


(X18, X19, X20, and R15 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a formula, and Z14 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L21 and L22.) L21 and L22 express a methine group respectively.

[Claim 6] The organic electroluminescent element characterized by the thing of the compound of this organic compound thin film further expressed with the following general formula (XII) for which a kind is contained at least between the anode plates and cathode which counter mutually in the organic electroluminescent element which pinches the luminous layer which has a monolayer or the organic compound thin film of two or more layers.

[Formula 6]

一般式(XII)

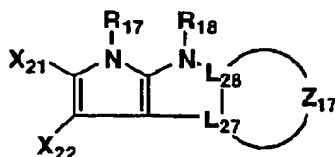


(Z15 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L23 and L24 among a formula, and Z16 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L25 and L26.) L23, L24, L25, and L26 express a methine group respectively. R16 expresses a hydrogen atom or a substituent.

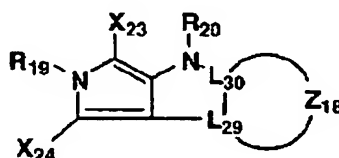
[Claim 7] The organic electroluminescent element characterized by the thing of the compound of this organic compound thin film further expressed with the following general formula (XIII), a general formula (XIV), a general formula (XV), a general formula (XVI), or a general formula (XVII) for which a kind is contained at least at least between the anode plates and cathode which counter mutually in the organic electroluminescent element which pinches the luminous layer which has a monolayer or the organic compound thin film of two or more layers.

[Formula 7]

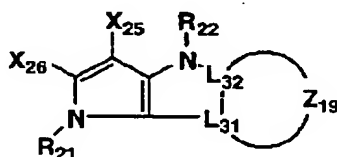
一般式(XIII)



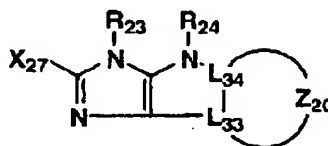
一般式(XIV)



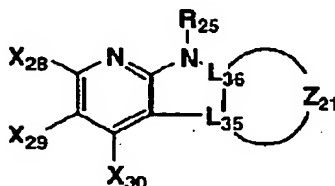
一般式(XV)



一般式(XVI)



一般式(XVII)



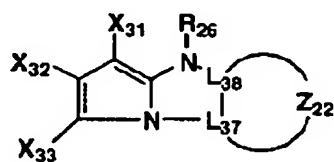
(X21, X22, R17, and R18 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (XIII), and it may join together mutually through direct or a substituent, and adjoining X21 and X22 may form the condensed ring.) Z17 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L27 and L28. L27 and L28 express a methine group respectively. X23, X24, R19, and R20 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (XIV), and Z18 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L29 and L30. L29 and L30 express a methine group respectively. X25, X26, R21, and R22 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (XV), and it may join together mutually through direct or a substituent, and adjoining X25 and X26 may form the condensed ring. Z19 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L31 and L32. L31 and L32 express a methine group respectively. X27, R23, and R24 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a

general formula (XVI), and Z20 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L33 and L34. L33 and L34 express a methine group respectively. X28, X29, X30, and R25 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (XVII), and it may join together mutually through direct or a substituent, and adjoining X28, and X29, X29 and X30 may form the condensed ring. Z21 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L35 and L36. L35 and L36 express a methine group respectively.

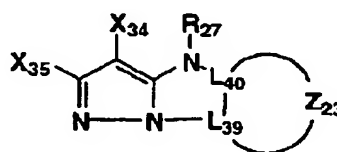
[Claim 8] The organic electroluminescent element characterized by the thing of the compound of this organic compound thin film further expressed with the following general formula (XVIII), a general formula (XIX), or a general formula (XX) for which a kind is contained at least at least between the anode plates and cathode which counter mutually in the organic electroluminescent element which pinches the luminous layer which has a monolayer or the organic compound thin film of two or more layers.

[Formula 8]

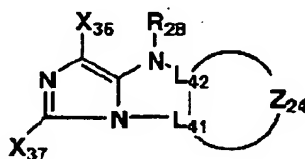
一般式(XVIII)



一般式(XIX)



一般式(XX)

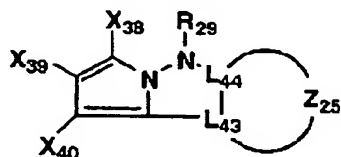


(X31, X32, X33, and R26 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (XVIII), and it may join together mutually through direct or a substituent, and adjoining X31, and X32, X32 and X33 may form the condensed ring.) Z22 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L37 and L38. L37 and L38 express a methine group respectively. X34, X35, and R27 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (XIX), and it may join together mutually through direct or a substituent, and adjoining X34 and X35 may form the condensed ring. Z23 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L39 and L40. L39 and L40 express a methine group respectively. X36, X37, and R28 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (XX), and Z24 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L41 and L42. L41 and L42 express a methine group respectively.

[Claim 9] The organic electroluminescent element characterized by the thing of the compound of this organic compound thin film further expressed with the following general formula (XXI) for which a kind is contained at least at least between the anode plates and cathode which counter mutually in the organic electroluminescent element which pinches the luminous layer which has a monolayer or the organic compound thin film of two or more layers.

[Formula 9]

一般式(XXI)



(X38, X39, X40, and R29 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a formula, and it may join together mutually through direct or a substituent, and adjoining X38, and X39, X39 and X40 may form the condensed ring.) Z25 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L43 and L44. L43 and L44 express a methine group respectively.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to an organic electroluminescent element ingredient and an organic electroluminescence (it is written also as organic electroluminescence below) component, and relates to an organic EL device ingredient and an organic EL device excellent in luminescence brightness in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, although the inorganic electroluminescent element has been used as the flat-surface mold light source, in order to make this light emitting device drive, the high voltage of an alternating current is required for it. The organic electroluminescent element developed recently have the configuration whose thin film containing a fluorescence organic compound was pinched in cathode and an anode plate, and an exciton (exciton) is made to generate by making an electron and an electron hole pour in and recombine with said thin film. It is the component which emits light using emission (fluorescence and phosphorescence) of the light at the time of this exciton deactivating. severalV- dozens — light can be emitted by about V low battery, since it is a self-luminescence mold, it is rich in an angle-of-visibility dependency, and visibility is high, and since it is the perfect solid-state component of a thin film mold, it is observed from viewpoints, such as space-saving and portability.

[0003] Until now, various organic EL devices are reported. For example, what combined the hole-injection layer and the organic emitter layer of a publication with Appl.Phys.Lett.51 volume, 913 pages, or JP,59-194393,A, the thing which combined the hole-injection layer and electron injection transportation layer of a publication with JP,63-295695,A, Jpn.Journal of Applied Physics, 127 volumes, and the thing that combined the electron hole moving bed, luminous layer, and electronic transition layer of a publication with No.2,269-271 page are indicated, respectively. however — more — high — the brightness component is called for and the further improvement in an energy conversion efficiency and luminescence quantum efficiency is expected. Moreover, the trouble that a luminescence life is short is pointed out. Although it passes and the factor of brightness degradation by the time is not solved completely, the factor originating in the organic compound which are organic EL device ingredients, such as disassembly of the organic compound itself which constitutes a thin film with such a light which emits the electroluminescent element under luminescence itself, the heat then generated, and crystallization of the organic compound in the inside of a thin film, is also pointed out.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention offers the new organic electroluminescent element ingredient and the organic electroluminescent element which emit light in high brightness.

[0005]

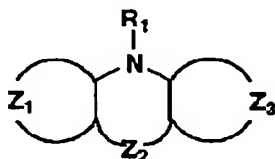
[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose of this invention is attained by the following configuration.

[0006] 1. Organic electroluminescent element characterized by thing of compound of this organic compound thin film further expressed with following general formula (I) for which kind is contained at least at least between anode plates and cathode which counter mutually in organic electroluminescent element which pinches luminous layer which has monolayer or organic compound thin film of two or more layers.

[0007]

[Formula 10]

— 般 式 (I)



[0008] Z1 expresses aromatic series heterocycle among a formula, Z2 expresses a connection radical or a mere joint hand, Z3 expresses an aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle, and R1 expresses a hydrogen atom or a substituent.

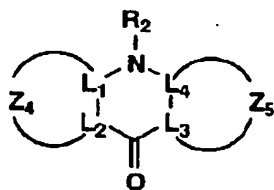
[0009] 2. Organic electroluminescent element characterized by thing of compound of this organic compound thin film

further expressed with following general formula (II) for which kind is contained at least at least between anode plates and cathode which counter mutually in organic electroluminescent element which pinches luminous layer which has monolayer or organic compound thin film of two or more layers.

[0010]

[Formula 11]

一般式(II)



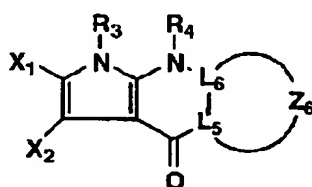
[0011] Z4 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L1 and L2 among a formula, and Z5 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L3 and L4. L1, L2, L3, and L4 express a methine group respectively. R2 expresses a hydrogen atom or a substituent.

[0012] 3. Organic electroluminescent element characterized by thing of compound of this organic compound thin film further expressed with following general formula (III), general formula (IV), general formula (V), general formula (VI), or general formula (VII) for which kind is contained at least at least between anode plates and cathode which counter mutually in organic electroluminescent element which pinches luminous layer which has monolayer or organic compound thin film of two or more layers.

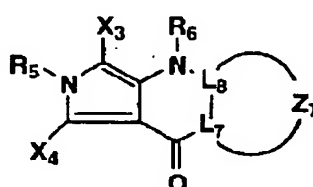
[0013]

[Formula 12]

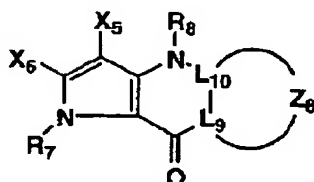
一般式(III)



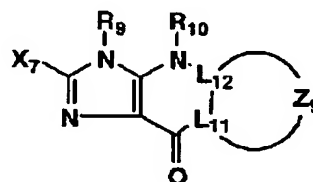
一般式(IV)



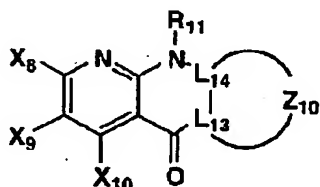
一般式(V)



一般式(VI)



一般式(VII)



[0014] X1, X2, R3, and R4 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (III), it may join together mutually through direct or a substituent, and X1 and X2 may form the condensed ring. Z6 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L5 and L6. L5 and L6 express a methine group respectively.

[0015] X3, X4, R5, and R6 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (IV), it may join together mutually through direct or a substituent, and X3 and X4 may form the condensed ring. Z7 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L7 and L8. L7 and L8 express a methine group respectively.

[0016] X5, X6, R7, and R8 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (V), it may join together mutually through direct or a substituent, and X5 and X6 may form the condensed ring. Z8 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L9 and L10. L9 and L10 express a methine group respectively.

[0017] X7, R9, and R10 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (VI), and Z9 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L11 and L12. L11 and L12 express a methine group respectively.

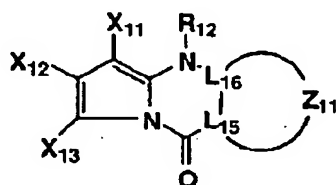
[0018] X8, X9, X10, and R11 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (VII), and it may join together mutually through direct or a substituent, and adjoining X8, and X9, X9 and X10 may form the condensed ring. Z10 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L13 and L14. L13 and L14 express a methine group respectively.

[0019] 4. Organic electroluminescent element characterized by thing of compound of this organic compound thin film further expressed with following general formula (VIII), general formula (IX), or general formula (X) for which kind is contained at least at least between anode plates and cathode which counter mutually in organic electroluminescent element which pinches luminous layer which has monolayer or organic compound thin film of two or more layers.

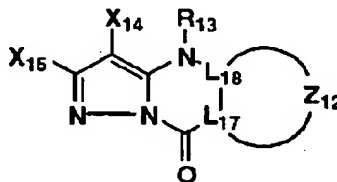
[0020]

[Formula 13]

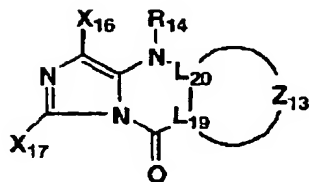
一般式(VIII)



一般式(IX)



一般式(X)



[0021] X11, and X12, X13 and R12 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (VIII), and it may join together mutually through direct or a substituent, and adjoining X11, and X12, X12 and X13 may form the condensed ring. Z11 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L15 and L16. L15 and L16 express a methine group respectively.

[0022] X14, X15, and R13 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (IX), it may join together mutually through direct or a substituent, and X14 and X15 may form the condensed ring. Z12 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L17 and L18. L17 and L18 express a methine group respectively.

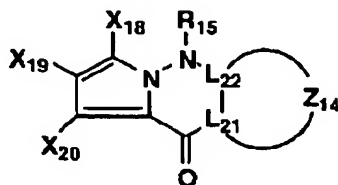
[0023] X16, X17, and R14 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (X), and Z13 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L19 and L20. L19 and L20 express a methine group respectively.

[0024] 5. Organic electroluminescent element characterized by thing of compound of this organic compound thin film further expressed with following general formula (XI) for which kind is contained at least at least between anode plates and cathode which counter mutually in organic electroluminescent element which pinches luminous layer which has monolayer or organic compound thin film of two or more layers.

[0025]

[Formula 14]

一般式(XI)



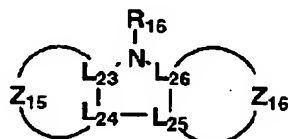
[0026] X18, X19, X20, and R15 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a formula, and Z14 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L21 and L22. L21 and L22 express a methine group respectively.

[0027] 6. Organic electroluminescent element characterized by thing of compound of this organic compound thin film further expressed with following general formula (XII) for which kind is contained at least at least between anode plates and cathode which counter mutually in organic electroluminescent element which pinches luminous layer which has monolayer or organic compound thin film of two or more layers.

[0028]

[Formula 15]

一般式(XII)



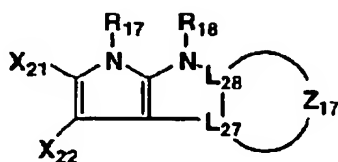
[0029] Z15 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L23 and L24 among a formula, and Z16 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L25 and L26. L23, L24, L25, and L26 express a methine group respectively. R16 expresses a hydrogen atom or a substituent.

[0030] 7. Organic electroluminescent element characterized by thing of compound of this organic compound thin film further expressed with following general formula (XIII), general formula (XIV), general formula (XV), general formula (XVI), or general formula (XVII) for which kind is contained at least at least between anode plates and cathode which counter mutually in organic electroluminescent element which pinches luminous layer which has monolayer or organic compound thin film of two or more layers.

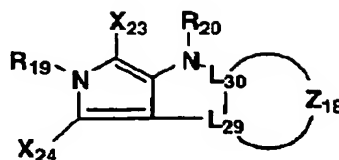
[0031]

[Formula 16]

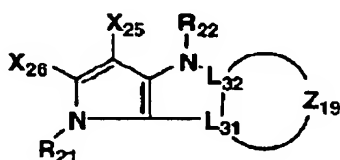
一般式(XIII)



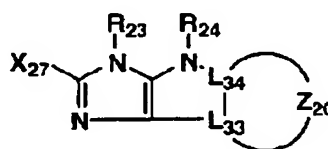
一般式(XIV)



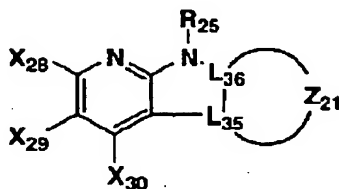
一般式(XV)



一般式(XVI)



一般式(XVII)



[0032] X21, X22, R17, and R18 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (XIII), and it may join together mutually through direct or a substituent, and adjoining X21 and X22 may form the condensed ring. Z17 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L27 and L28. L27 and L28 express a methine group respectively.

[0033] X23, X24, R19, and R20 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (XIV), and Z18 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L29 and L30. L29 and L30 express a methine group respectively.

[0034] X25, X26, R21, and R22 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (XV), and it may join together mutually through direct or a substituent, and adjoining X25 and X26 may form the condensed ring. Z19 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L31 and L32. L31 and L32 express a methine group respectively.

[0035] X27, R23, and R24 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (XVI), and Z20 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L33 and L34. L33 and L34 express a methine group respectively.

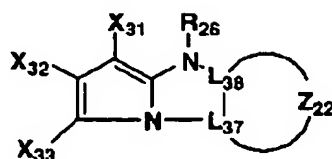
[0036] X28, X29, X30, and R25 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (XVII), and it may join together mutually through direct or a substituent, and adjoining X28, and X29, X29 and X30 may form the condensed ring. Z21 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L35 and L36. L35 and L36 express a methine group respectively.

[0037] 8. Organic electroluminescent element characterized by thing of compound of this organic compound thin film further expressed with following general formula (XVIII), general formula (XIX), or general formula (XX) for which kind is contained at least between anode plates and cathode which counter mutually in organic electroluminescent element which pinches luminous layer which has monolayer or organic compound thin film of two or more layers.

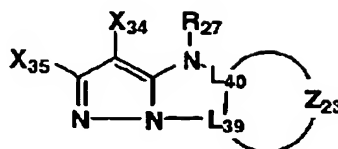
[0038]

[Formula 17]

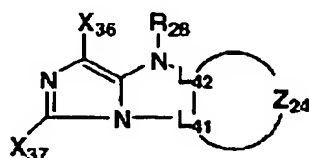
一般式(XVIII)



一般式(XIX)



一般式(XX)



[0039] X31, X32, X33, and R26 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (XVIII), and it may join together mutually through direct or a substituent, and adjoining X31, and X32, X32 and X33 may form the condensed ring. Z22 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L37 and L38. L37 and L38 express a methine group respectively.

[0040] X34, X35, and R27 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (XIX), and it may join together mutually through direct or a substituent, and adjoining X34 and X35 may form the condensed ring. Z23 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L39 and L40. L39 and L40 express a methine group respectively.

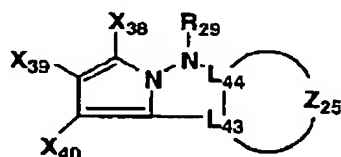
[0041] X36, X37, and R28 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a general formula (XX), and Z24 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L41 and L42. L41 and L42 express a methine group respectively.

[0042] 9. Organic electroluminescent element characterized by thing of compound of this organic compound thin film further expressed with following general formula (XXI) for which kind is contained at least at least between anode plates and cathode which counter mutually in organic electroluminescent element which pinches luminous layer which has monolayer or organic compound thin film of two or more layers.

[0043]

[Formula 18]

一般式(XXI)



[0044] X38, X39, X40, and R29 express a hydrogen atom or a substituent independently respectively among a formula, and it may join together mutually through direct or a substituent, and adjoining X38, and X39, X39 and X40 may form the condensed ring. Z25 expresses a nonmetal atom group required to form the aromatic hydrocarbon ring or aromatic series heterocycle of 5 or 6 membered-rings with L43 and L44. L43 and L44 express a methine group respectively.

[0045] Hereafter, this invention is explained to a detail. The compound expressed with the general formula (I) of this invention - (XXI) below is explained.

[0046] And (XII) set and Z1 and (Z4, L1, L2) (Z15, L23, L24) aromatic series heterocycle are expressed. said general formula (I) and (II) — For example, a furan, a thiophene, a pyrrole, an imidazole, a pyrazole, 1, 2, 4-triazole, 1 and 2, 3-triazole, oxazole, A thiazole, an isoxazole, an iso thiazole, furazan, a pyridine, Pyrazine, a pyrimidine, pyridazine, indolizine, a quinoline, an iso indole, Indore, an isoquinoline, phthalazine, a pudding, a NAFUCHI lysine, quinoxaline, quinazoline, cinnoline, a pteridine, a carbazole, phenanthridine, an acridine, peri MIJIN, a phenanthroline, phenazine, etc. are expressed. Moreover, these may have two or more substituents of arbitration independently, respectively, and two or more of the substituents condense them mutually, and they may form a ring further.

[0047] Z3, (Z5, L3, L4), in said general formula (I) - (XXI) (Z6, L5, L6), (Z7, L7, L8), (Z8, L9, L10), (Z9, L11, L12), (Z10, L13, L14), (Z11, L15, L16), (Z12, L17, L18), (Z13, L19, L20), (Z14, L21, L22), (Z16, L25, L26), (Z17, L27, L28), (Z18, L29, L30), (Z19, L31, L32), (Z20, L33, L34), (Z21, L35, L36), The aromatic hydrocarbon ring which may have (Z22, L37, L38), (Z23, L39, L40), and (Z24, L41, L42) (Z25, L43, L44) a substituent, or aromatic series heterocycle is expressed. For example, benzene, naphthalene, an anthracene, an azulene, a phenanthrene, Triphenylene, a pyrene, a chrysene, a naphthacene, perylene, pentacene, HEKISASEN, coronene, TORINAFUCHIREN, a furan, a thiophene, a pyrrole, An imidazole, a pyrazole, 1 and 2, 4-triazole, 1 and 2, 3-triazole, Oxazole, a thiazole, an isoxazole, an iso thiazole, furazan, A pyridine, pyrazine, a pyrimidine, pyridazine, indolizine, a quinoline, An iso indole, Indore, an isoquinoline, phthalazine, a pudding, a NAFUCHI lysine, quinoxaline, quinazoline, cinnoline, a pteridine, a carbazole, phenanthridine, an acridine, peri MIJIN, a phenanthroline, phenazine, etc. are expressed. Moreover, these may have two or more substituents of arbitration independently, respectively, and two or more of the substituents condense them mutually, and they may form a ring further.

[0048] Although R1-R29 express a hydrogen atom or a substituent respectively independently as the substituent expressed with R1-R29 — an alkyl group (for example, a methyl group —) An ethyl group, an isopropyl group, a hydroxyethyl radical, a methoxymethyl radical, cycloalkyl radicals (for example, a cyclopentyl group —), such as a trifluoromethyl radical and t-butyl Aralkyl radicals (for example, benzyl, 2-phenethyl radical, etc.), such as a cyclohexyl radical, Aryl groups (for example, a phenyl group, a naphthyl group, p-tolyl group, p-chlorophenyl radical, etc.), an alkoxy group, aryloxy groups (for example, a methoxy group, an ethoxy radical, an isopropoxy group, a butoxy radical, etc.) (for example, phenoxy group etc.), etc. are mentioned. These radicals may be permuted further and a halogen atom, a hydrogen atom, a trifluoromethyl radical, a cyano group, a nitro group, an alkyl group, an aryl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an alkylthio group, a dialkylamino radical, a dibenzylamino radical, the diaryl amino group, etc. are mentioned as said substituent.

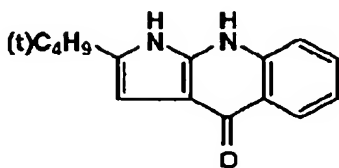
[0049] Although X1-X40 express a hydrogen atom or a substituent respectively independently, as a substituent expressed with X1-X40, the thing of the substituent and homonymy which are expressed with said R1-R29 is mentioned.

[0050] Although the example of a compound expressed with the general formula (I) of this invention - (XXI) below is shown, this invention is not limited to these.

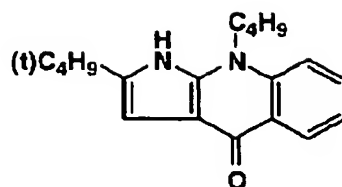
[0051]

[Formula 19]

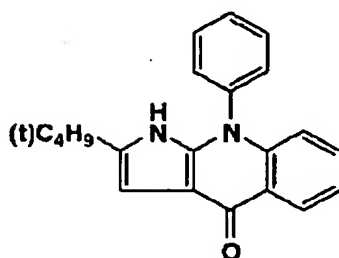
III-1



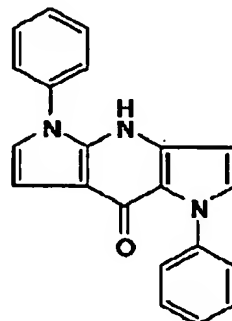
III-2



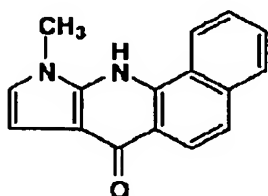
III-3



III-4



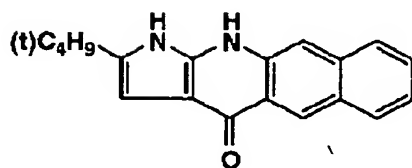
III-5



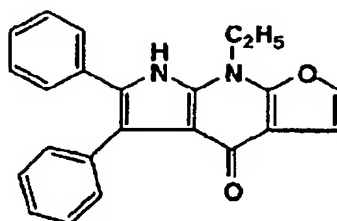
[0052]

[Formula 20]

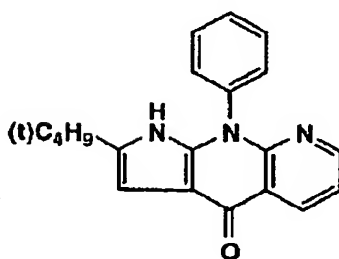
III-6



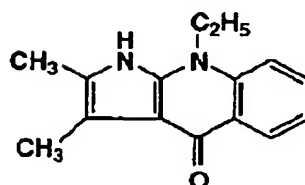
III-7



III-8



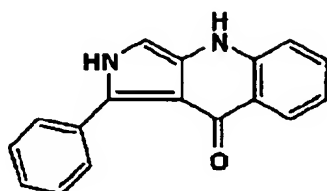
III-9



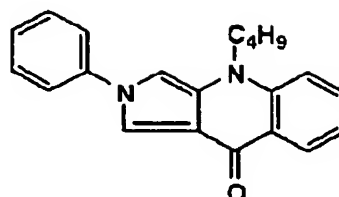
[0053]

[Formula 21]

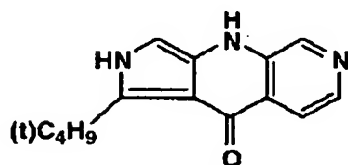
IV-1



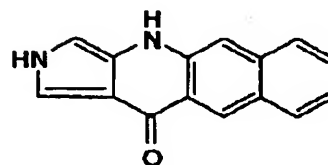
IV-2



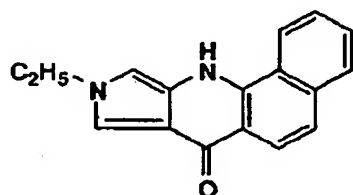
IV-3



IV-4



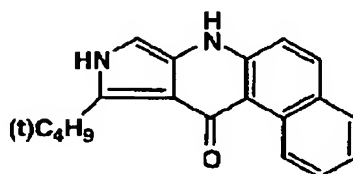
IV-5



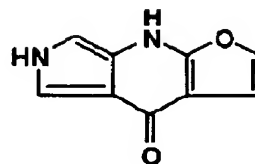
[0054]

[Formula 22]

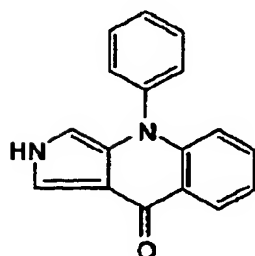
IV-6



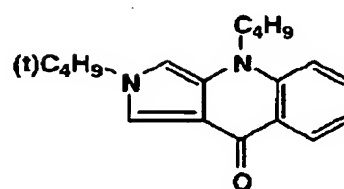
IV-7



IV-8



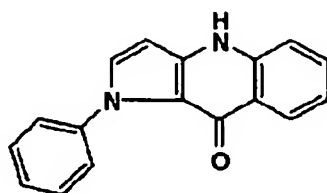
IV-9



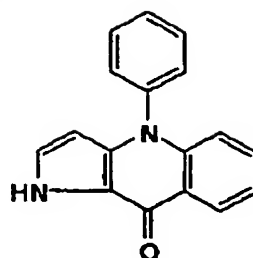
[0055]

[Formula 23]

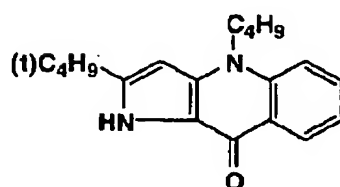
V-1



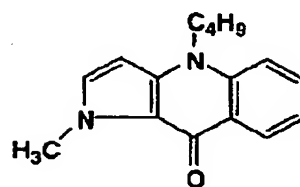
V-2



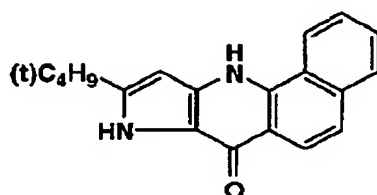
V-3



V-4



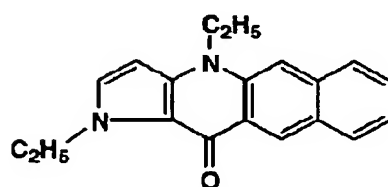
V-5



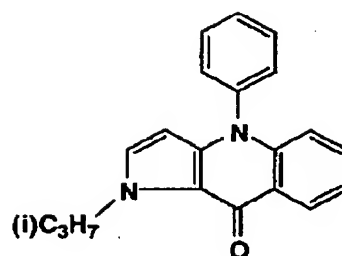
[0056]

[Formula 24]

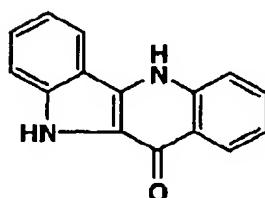
V-6



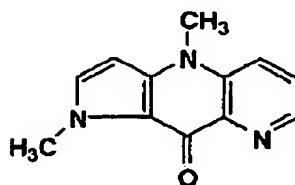
V-7



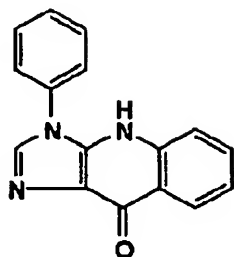
V-8



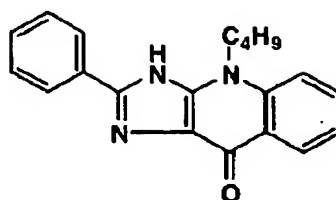
V-9



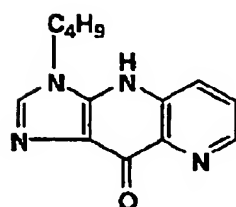
[0057]
[Formula 25]
VI-1



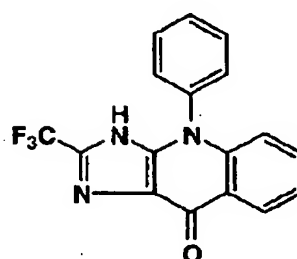
VI-2



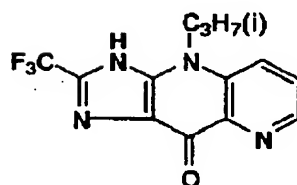
VI-3



VI-4

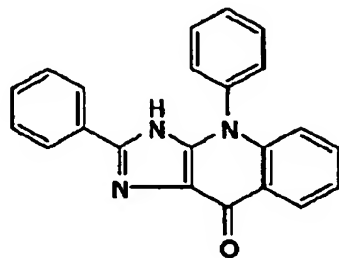


VI-5

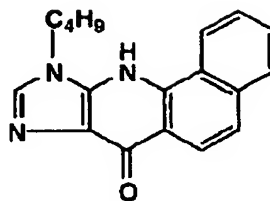


[0058]
[Formula 26]

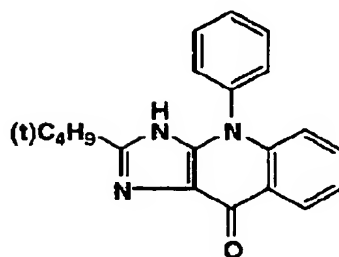
VI-6



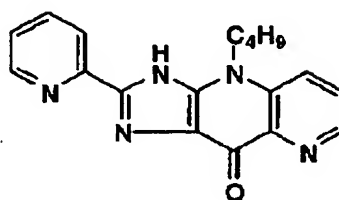
VI-7



VI-8



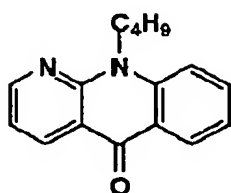
VI-9



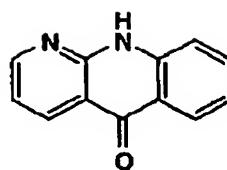
[0059]

[Formula 27]

VII-1



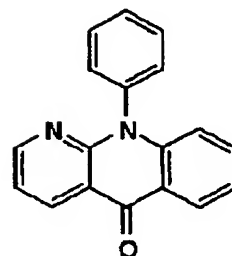
VII-2



VII-3



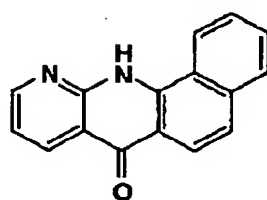
VII-4



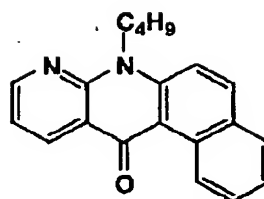
VII-5



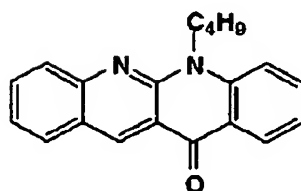
[0060]
[Formula 28]
VII-6



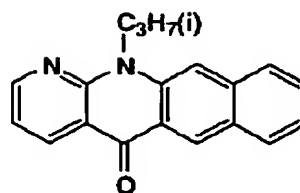
VII-7



VII-8

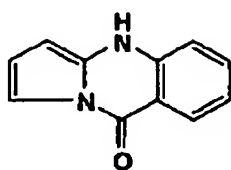


VII-9

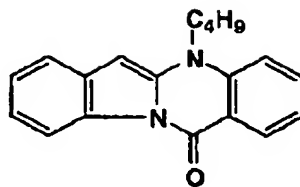


[0061]
[Formula 29]

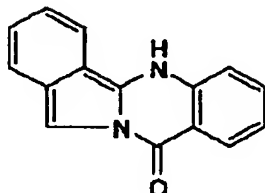
VIII-1



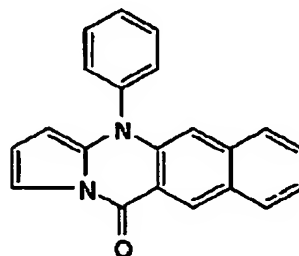
VIII-2



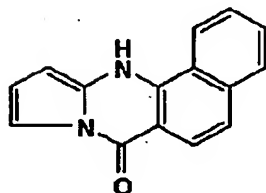
VIII-3



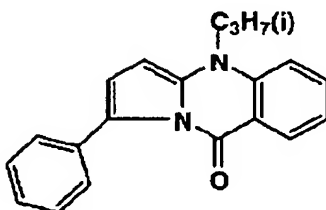
VIII-4



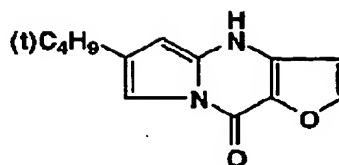
VIII-5



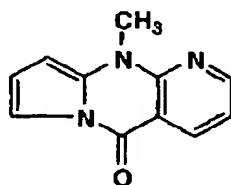
[0062]
[Formula 30]
VIII-6



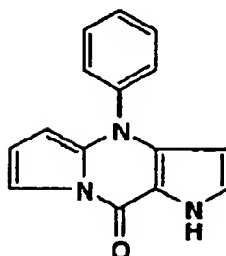
VIII-7



VIII-8



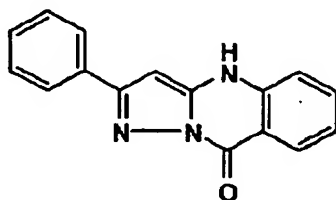
VIII-9



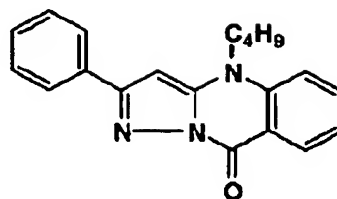
<TXF FR=0001 HE=005 WI=080 LX=0200 LY=1350> [0063]

[Formula 31]

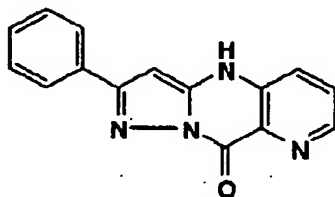
IX-1



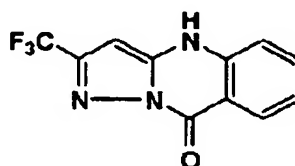
IX-2



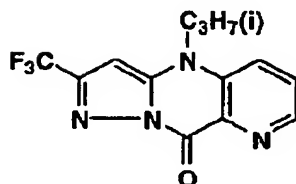
IX-3



IX-4



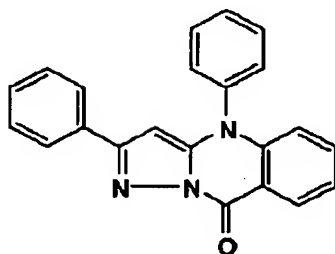
IX-5



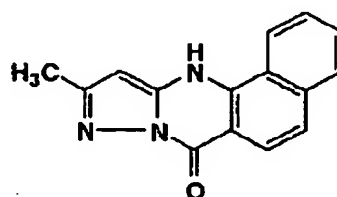
[0064]

[Formula 32]

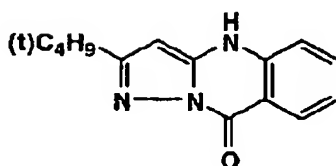
IX-6



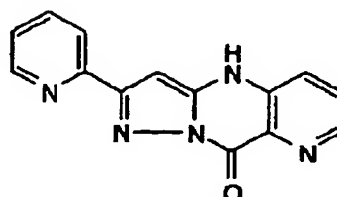
IX-7



IX-8



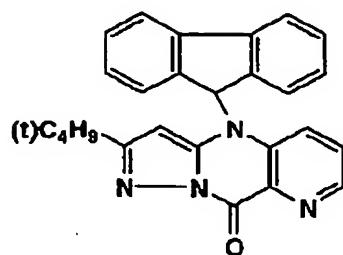
IX-9



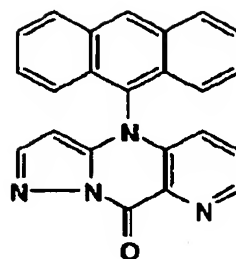
[0065]

[Formula 33]

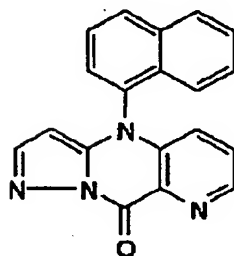
IX-10



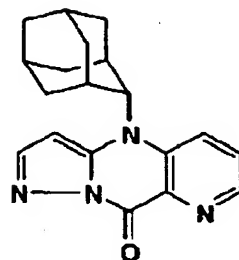
IX-11



IX-12



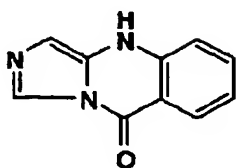
IX-13



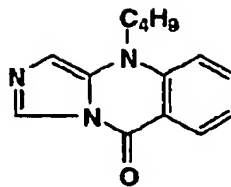
[0066]

[Formula 34]

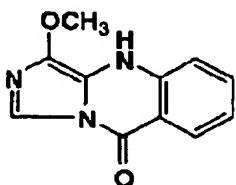
X-1



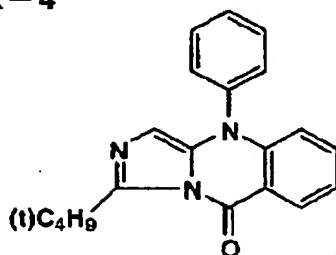
X-2



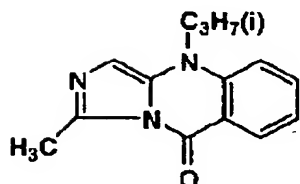
X-3



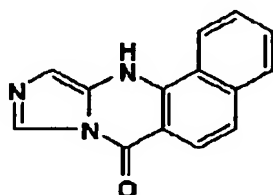
X-4



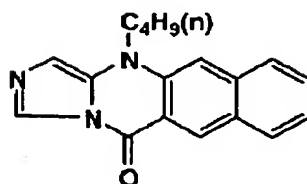
X-5



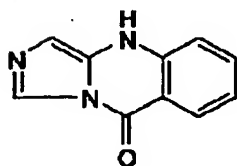
[0067]
[Formula 35]
X-6



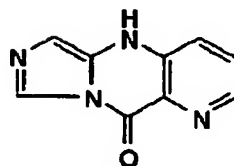
X-7



X-8

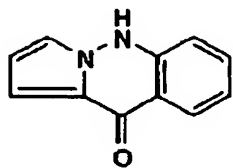


X-9

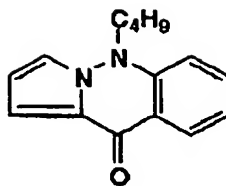


[0068]
[Formula 36]

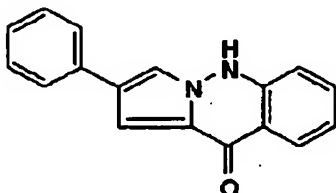
XI-1



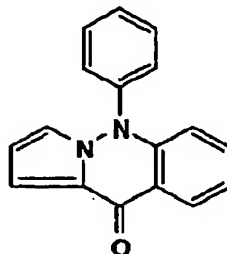
XI-2



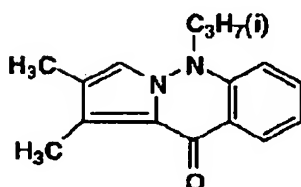
XI-3



XI-4



XI-5

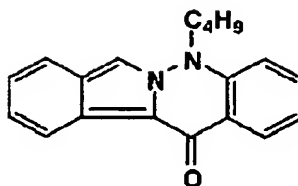
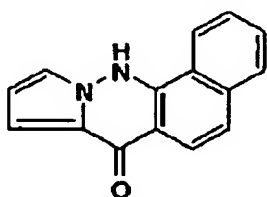


[0069]

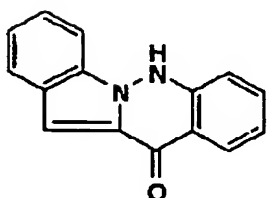
[Formula 37]

XI-6

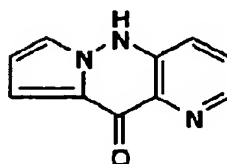
XI-7



XI-8



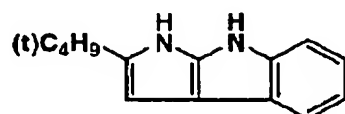
XI-9



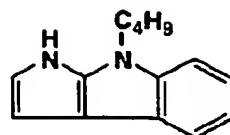
[0070]

[Formula 38]

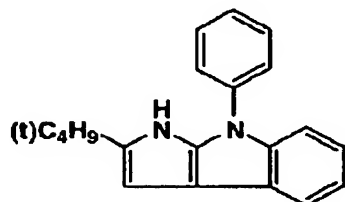
XIII-1



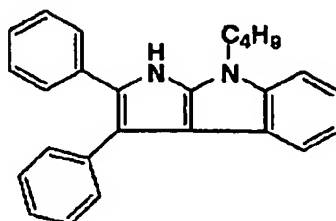
XIII-2



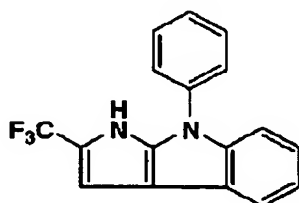
XIII-3



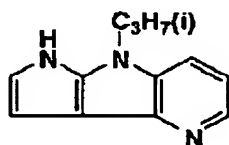
XIII-4



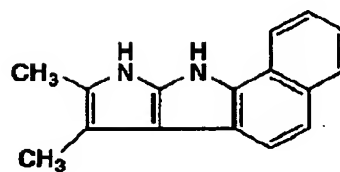
XIII-5



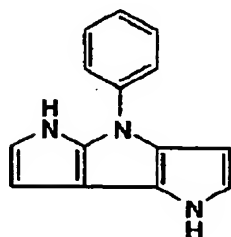
[0071]
[Formula 39]
XIII-6



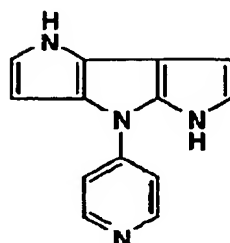
XIII-7



XIII-8

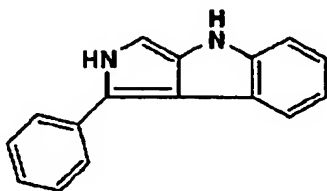


XIII-9

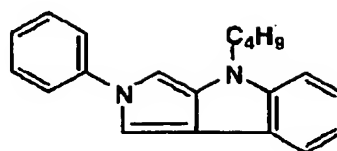


[0072]
[Formula 40]

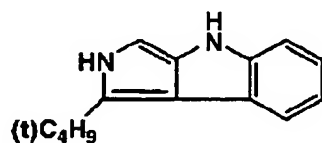
XIV-1



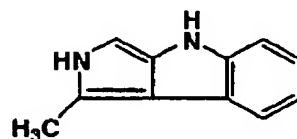
XIV-2



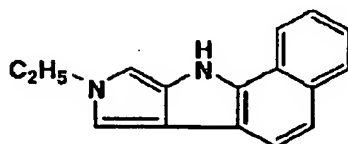
XIV-3



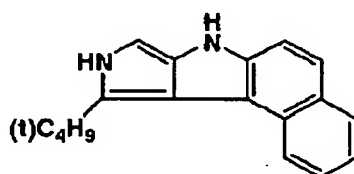
XIV-4



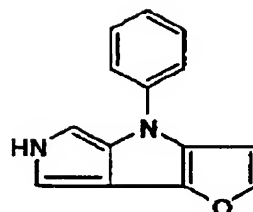
XIV-5



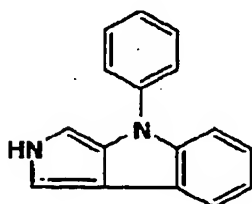
[0073]
[Formula 41]
XIV-6



XIV-7

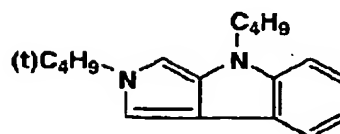


XIV-8

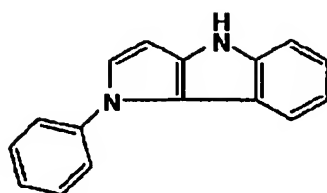


[0074]
[Formula 42]

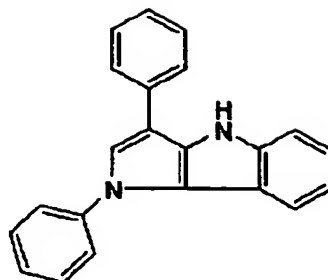
XIV-9



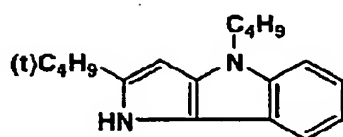
XV-1



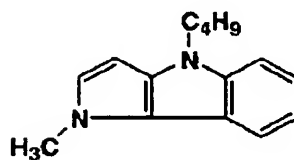
XV-2



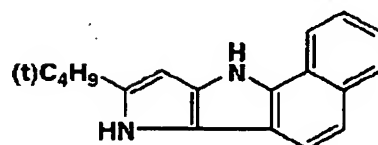
XV-3



XV-4



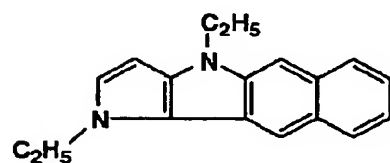
XV-5



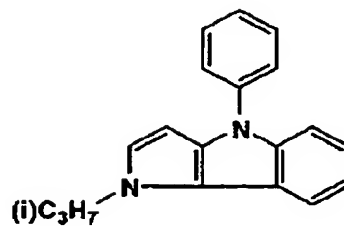
[0075]

[Formula 43]

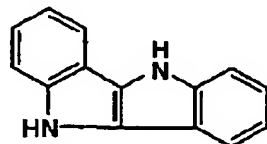
XV-6



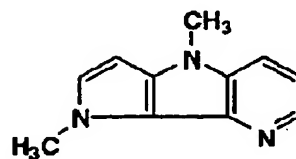
XV-7



XV-8



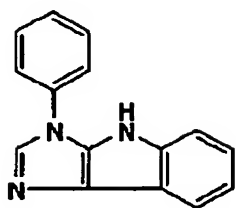
XV-9



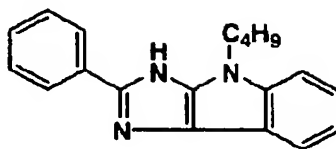
[0076]

[Formula 44]

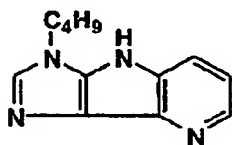
XVI-1



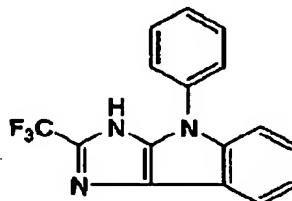
XVI-2



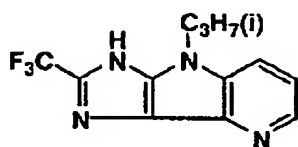
XVI-3



XVI-4



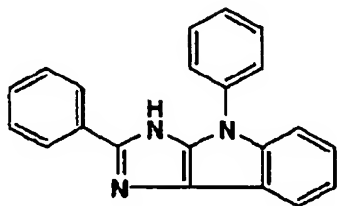
XVI-5



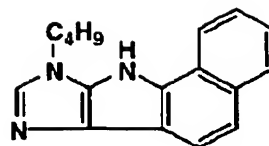
[0077]

[Formula 45]

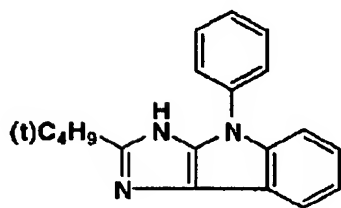
XVI-6



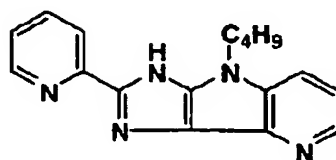
XVI-7



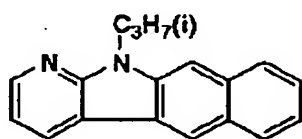
XVI-8



XVI-9

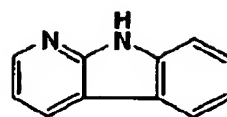
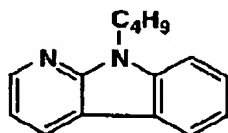


XVI-10

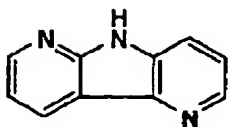


[0078]
[Formula 46]
XVII-1

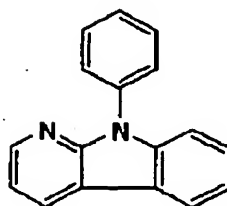
XVII-2



XVII-3



XVII-4

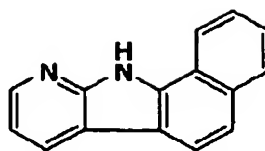


[0079]
[Formula 47]

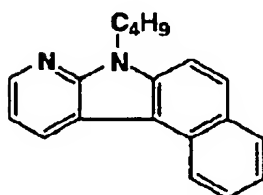
XVII-5



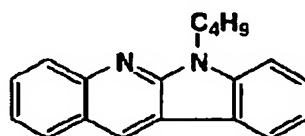
XVII-6



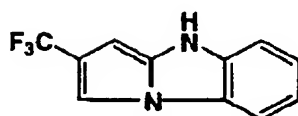
XVII-7



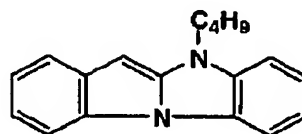
XVII-8



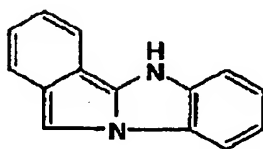
[0080]
[Formula 48]
XVIII-1



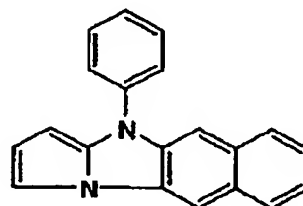
XVIII-2



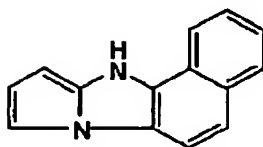
XVIII-3



XVIII-4

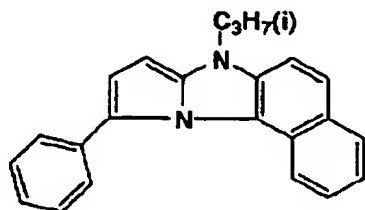


XVIII-5

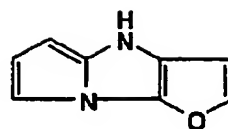


[0081]
[Formula 49]

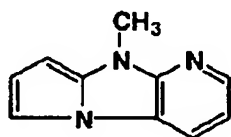
XVIII-6



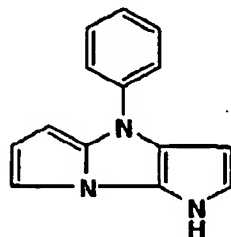
XVIII-7



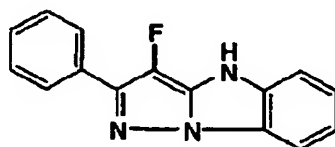
XVIII-8



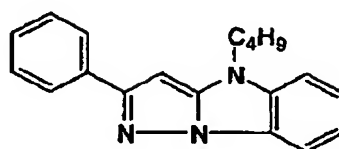
XVIII-9



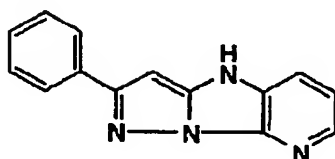
[0082]
[Formula 50]
XIX-1



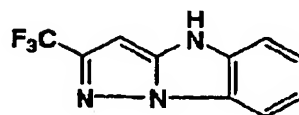
XIX-2



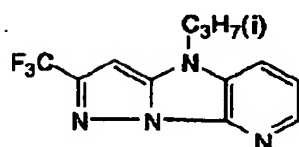
XIX-3



XIX-4

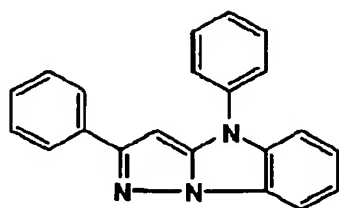


XIX-5

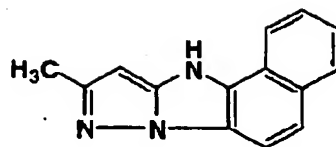


[0083]
[Formula 51]

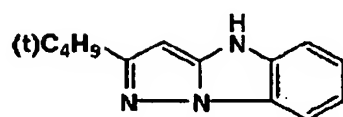
XIX-6



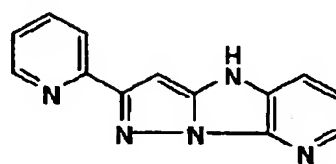
XIX-7



XIX-8



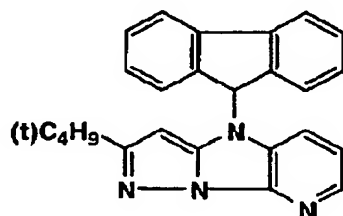
XIX-9



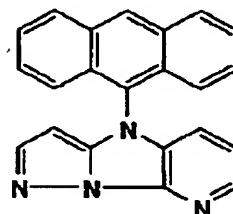
[0084]

[Formula 52]

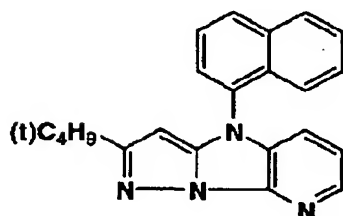
XIX-10



XIX-11



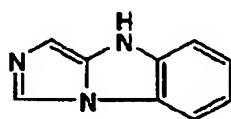
XIX-12



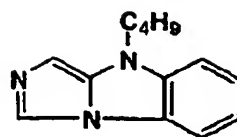
[0085]

[Formula 53]

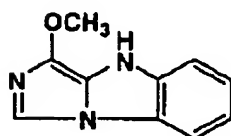
XX-1



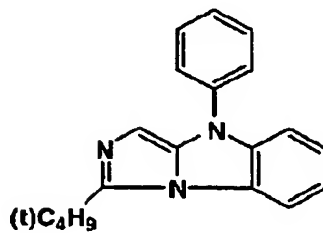
XX-2



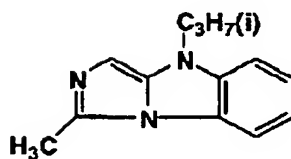
XX-3



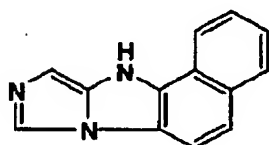
XX-4



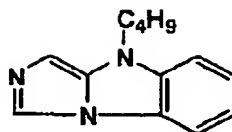
XX-5



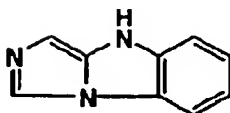
[0086]
[Formula 54]
XX-6



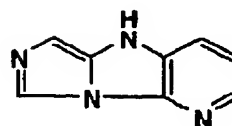
XX-7



XX-8

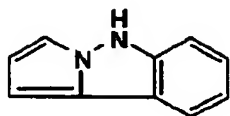


XX-9

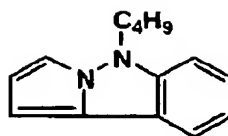


[0087]
[Formula 55]

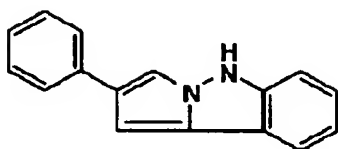
XXI-1



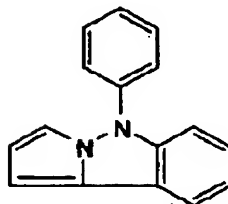
XXI-2



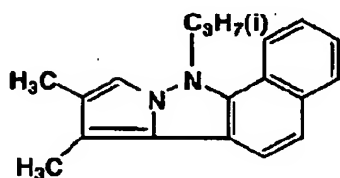
XXI-3



XXI-4



XXI-5

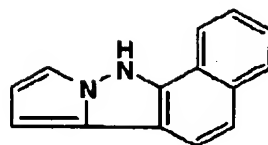
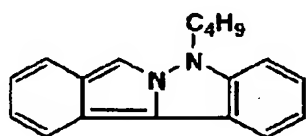


[0088]

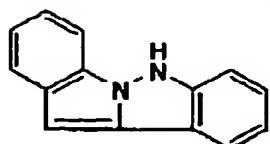
[Formula 56]

XXI-6

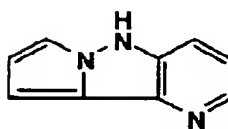
XXI-7



XXI-8



XXI-9

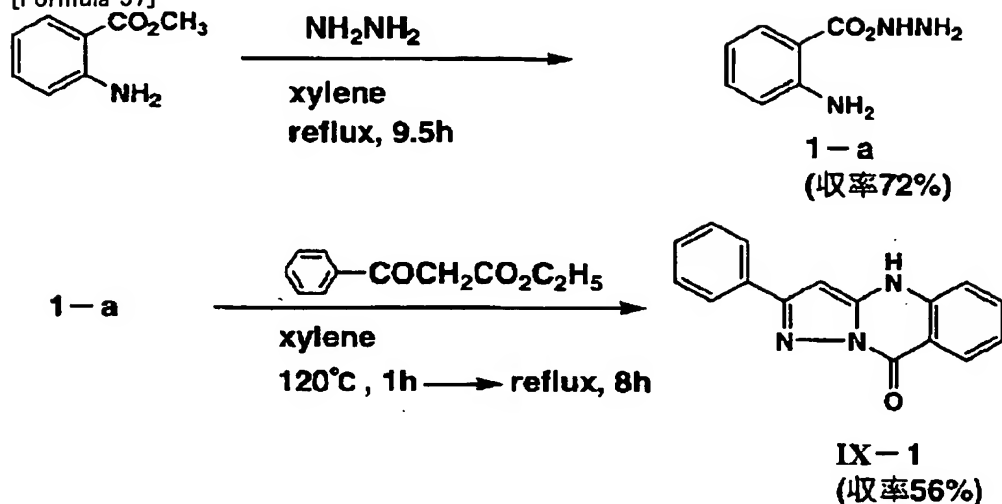


[0089] The synthetic example of the instantiation compound of a compound expressed with the general formula (I)

of this invention - (XXI) below is shown.

1. Synthetic Composition Path of Compound IX-1 [0090]

[Formula 57]

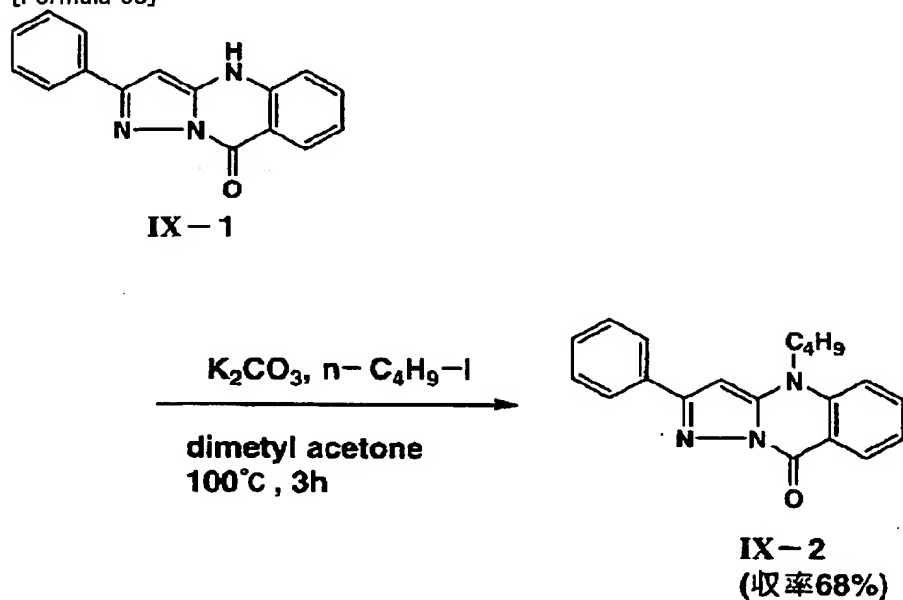


[0091] Anthranilic-acid methyl ester 90.6g was made to react under heating reflux with water hydrazine 54ml among a xylene for 9.5 hours. Reduced pressure distilling off of the solvent was carried out after that, a small amount of ethanol was added, and the rough crystal was obtained. When it furthermore recrystallized in ethanol, intermediate-field 1-a was obtained by 64.9g (72% of yield).

[0092] Next, 15.0g intermediate-product 1-a and 21.0g ethyl benzoyl acetate were made to react for 1 hour, and were made to react under reflux further after that at 120 degrees C among a xylene for 8 hours. Under the present circumstances, the water and ethanol to generate were distilled off. The crystal which deposited after radiationnal cooling was separated. 14.7g (IX-1) (56% of yield) of compounds was obtained by furthermore recrystallizing this crystal with the mixed solvent of N.N-dimethylformamide and a methanol. With NMR and a mass spectrum, it checked that it was the purpose compound (IX-1).

2. Synthetic Composition Path of Compound IX-2 [0093]

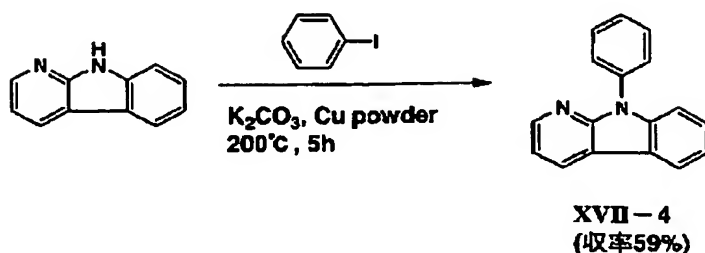
[Formula 58]



[0094] 1.18g (IX-1) of compounds was made to react at 100 degrees C with 1.33g [of potassium carbonate], and iodation n-butyl 1.00g among a dimethyl acetone for 3 hours. The **** opium poppy and 1-N hydrochloric acid neutralized after that. By separating a product and recrystallizing in an acetonitrile, 0.97g (IX-2) (68%) of compounds was obtained. With NMR and a mass spectrum, it checked that it was the purpose compound (IX-2).

3. Composition of Compound XVII-4 [0095]

[Formula 59]



[0096] Compound XVII-4 are Reference Carmen. Avendano.et It compounded by the approach of a publication to al. J.Chem.Soc.Perkin.Trans.2, Vol8, and (1993) P1547-1555.

[0097] In this invention, fundamentally, an organic EL device pinches a luminous layer between the electrodes of a pair, and has the structure where the hole-injection layer and the electron injection layer were made to intervene if needed. Specifically, there is structure of (i) anode plate / luminous layer / cathode (ii) anode plate / hole-injection layer / luminous layer / cathode (iii) anode plate / luminous layer / electron injection layer / cathode (iv) anode plate / hole-injection layer / luminous layer / electron injection layer / cathode.

[0098] The above-mentioned luminous layer provides the interior of a luminous layer with the place of the recombination of the impregnation function to in which an electron hole can be poured in by the anode plate or the hole-injection layer at the time of (1) electric-field impression, and an electron can be poured into it from cathode or an electron injection layer, the transportation function, to which the charge (an electron and electron hole) which carried out (2) impregnation is moved by the force of electric field, (3) electrons, and an electron hole, and has the luminescence function tie this to luminescence etc. However, although size may be in the transportation function in which an electron hole is poured in, easy and an electron are poured in, and a difference may be in easy, and it is expressed with the mobility of an electron hole and an electron, what has the function to which one of charges are moved at least is desirable. About the class of luminescent material used for this luminous layer, there is especially no limit and a thing conventionally well-known as a luminescent material in an organic EL device can be used. Such a luminescent material is mainly an organic compound, and the compound of a publication is mentioned [26-page] by the desired color tone for example, from Macromol.Symp. 125-volume 17 pages.

[0099] as the approach of forming a luminous layer using the above-mentioned ingredient — vacuum deposition, a spin coat method, the cast method, and LB — although it can form by thin-film-izing by well-known approaches, such as law, it is desirable that it is especially the molecule deposition film. Here, molecule deposition film is the thin film which deposition was carried out and was formed from the gaseous-phase condition of the above-mentioned compound, and film solidified and formed from the melting condition or liquid phase condition of this compound. usually, this molecule deposition film — LB — it is distinguishable with the thin film (molecule built up film) formed of law, and the difference of condensation structure and higher order structure and the functional difference resulting from it.

[0100] Moreover, after this luminous layer melts the above-mentioned luminescent material to a solvent and considers as a solution with binding material, such as resin, as indicated by JP,57-51781,A, it can thin-film-ize this with a spin coat method etc., and can form it. Thus, although there is especially no limit about the thickness of the formed luminous layer and it can choose suitably according to a situation, it is usually the range of 5nm - 5 micrometers. What uses the large (4eV or more) metal, the alloy, the electrical conductivity compounds, and such mixture of a work function as electrode material as an anode plate in this EL element is used preferably. As an example of such electrode material, conductive transparent materials, such as metals, such as Au, CuI, indiumtin oxide (ITO), and SnO₂, ZnO, are mentioned. The above-mentioned anode plate may form a pattern through the mask of a desired configuration at the time of vacuum evaporatio and sputtering of (100-micrometer or more extent) and the above-mentioned electrode material, when a thin film may be made to form such electrode material by approaches, such as vacuum evaporatio and sputtering, and the pattern of a desired configuration may be formed by the photolithography method or it seldom needs pattern precision. When taking out luminescence from this anode plate, it is desirable to make permeability larger than 10%, and below hundreds of ohms / ** of the sheet resistance as an anode plate are desirable. Although thickness is furthermore based also on an ingredient, 10nm - 1 micrometer is usually preferably chosen in 10-200nm.

[0101] What, on the other hand, uses the small (4eV or less) metal (an electron injection nature metal is called), the alloy, the electrical conductivity compounds, and such mixture of a work function as electrode material as cathode is used. As an example of such electrode material, a sodium and sodium-potassium alloy, magnesium, a lithium, magnesium / copper mixture, magnesium / silver mixture, magnesium / aluminum mixture, magnesium / indium mixture, aluminum / aluminum oxide (aluminum 2O₃) mixture, an indium, a lithium / aluminum mixture, a rare earth metal, etc. are mentioned. In these, the mixture of the point of endurance over electron injection nature, oxidation, etc. to an electron injection nature metal and the second metal which is a metal with it, for example, magnesium / silver mixture, magnesium / aluminum mixture, magnesium / indium mixture, aluminum / aluminum oxide (aluminum 2O₃) mixture, a lithium / aluminum mixture, etc. are suitable. [the large value of a work function and] [more stable than this] The above-mentioned cathode can produce such electrode material by making a thin film form by approaches, such as vacuum evaporatio and sputtering. Moreover, below hundreds of ohms / ** of the sheet resistance as cathode are desirable, and 10nm - 1 micrometer of thickness is usually preferably chosen in 50-200nm. In addition, in order to make luminescence penetrate, if either the anode plate of an organic EL device or

cathode is transparent or translucent, it improves [luminous efficiency] and is convenient.

[0102] Next, the hole-injection layer prepared if needed By having the function to transmit the electron hole poured in from the anode plate to a luminous layer, and making this hole-injection layer intervene between an anode plate and a luminous layer The electron which many electron holes were poured into the luminous layer by lower electric field, and was moreover poured into the luminous layer from cathode or an electron injection layer is accumulated by the interface in a luminous layer with the obstruction of the electron which exists in the interface of a luminous layer and a hole-injection layer, and turns into a component which was excellent in luminescence engine performance — luminous efficiency improves. About the ingredient (henceforth a hole-injection ingredient) of this hole-injection layer, if it has the aforementioned desirable property, there is especially no limit, and it can choose and use the thing of arbitration in photoconductive material conventionally out of what is commonly used as a charge impregnation transportation ingredient of an electron hole, or the well-known thing used for the hole-injection layer of an EL element.

[0103] The above-mentioned hole-injection ingredient may have impregnation of an electron hole, or electronic obstruction nature, and may be any of the organic substance and an inorganic substance. as this hole-injection ingredient — for example, a triazole derivative, an OKISA diazole derivative, an imidazole derivative, the poly aryl alkane derivative, a pyrazoline derivative, a pyrazolone derivative, a phenylenediamine derivative, an arylamine derivative, an amino permutation chalcone derivative, an oxazole derivative, a styryl anthracene derivative, and full — me — non, a derivative, a hydrazone derivative, a stilbene derivative, a silazane derivative, an aniline system copolymer and conductive polymer oligomer, especially thiophene oligomer, etc. are mentioned. As a hole-injection ingredient, although the above-mentioned thing can be used, it is desirable to use a porphyrin compound, an aromatic series tertiary-amine compound and a styryl amine compound, especially an aromatic series tertiary-amine compound.

[0104] As an example of representation of the above-mentioned aromatic series tertiary-amine compound and a styryl amine compound N, N, N', and N'-tetra-phenyl -4, 4'-diamino phenyl;N, N'-diphenyl-N, N'-screw (3-methylphenyl)-[1 and 1'-biphenyl]-4, and 4'-diamine (TPD); 2 and 2-screw (4-G p-tolylamino phenyl) propane; 1 and 1-screw Cyclohexane; The N, N, N', and N'-tetra-p-tolyl -4, 4'-diamino biphenyl;1, a 1-screw (4-G p-tolylamino phenyl)-4-phenylcyclohexane; screw (4-G p-tolylamino phenyl) Phenylmethane; (4-dimethylamino-2-methylphenyl) A screw Phenylmethane;N, N'-diphenyl-N, and N'-JI (4-methoxyphenyl) -4, a 4'-diamino biphenyl; An N, N, N', and N'-tetra-phenyl -4, 4'-diamino diphenyl ether;4, and 4'-screw (4-G p-tolylamino phenyl) Biphenyl; N, N, and N-Tori (Diphenylamino) Amine; 4- (p-tolyl) (G p-tolylamino)-4'-[4-(G p-tolylamino) styryl] stilbene; A 4-N, N-diphenylamino-(2-diphenyl vinyl) benzene;3-methoxy-4'-N, and N-diphenylamino still benzene;N-phenyl carbazole, Furthermore, the thing which has in intramolecular two fused aromatic rings indicated by U.S. Pat. No. 5,061,569, For example, a 4 and 4'-screw [N-(1-naphthyl)-N-phenylamino] biphenyl (NPD), 4 and 4' by which the triphenylamine unit indicated by JP,4-308688,A was connected with 3 starburst molds — 4" (MTDATA) of - tris [N-(3-methylphenyl)-N-phenylamino] triphenylamines etc. is mentioned.

[0105] Moreover, p mold-Si, p mold - Inorganic compounds, such as SiC, can also be used as a hole-injection ingredient. this hole-injection layer — the above-mentioned hole-injection ingredient — for example, a vacuum deposition method, a spin coat method, the cast method, and LB — it can form by thin-film-izing by well-known approaches, such as law. Although there is especially no limit about the thickness of a hole-injection layer, it is usually 5nm - about 5 micrometers. This hole-injection layer may be 1 layer structure which consists of a kind of the above-mentioned ingredient, or two sorts or more, and may be a laminated structure which consists of two or more layers of the same presentation or a different-species presentation.

[0106] Furthermore, as the ingredient, the thing of arbitration can be chosen and used for the electron injection layer used if needed out of a conventionally well-known compound that what is necessary is just to have the function to transmit the electron poured in from cathode to a luminous layer. As an example of the ingredient (henceforth an electron injection ingredient) used for this electron injection layer, heterocycle tetracarboxylic acid anhydrides, such as a nitration fluorene derivative, a diphenyl quinone derivative, a thiopyran dioxide derivative, and naphthalene perylene, a carbodiimide, a deflection ORENIRIDEN methane derivative, anthra quinodimethan and an anthrone derivative, an OKISA diazole derivative, etc. are mentioned. Moreover, although a series of electron transport nature compounds indicated by JP,59-194393,A were indicated in this official report as an ingredient which forms a luminous layer, examination of this invention persons showed that it could use as an electron injection ingredient. Furthermore, in the above-mentioned OKISA diazole derivative, the thiadiazole derivative which permuted the oxygen atom of an oxadiazole ring by the sulfur atom, and the quinoxaline derivative which has the quinoxaline ring known as an electron withdrawing group can also be used as an electron injection ingredient. Moreover, the metal complex (Alq), for example, tris (eight quinolinol) aluminum, of an eight-quinolinol derivative, Tris (5, 7-dichloro-eight quinolinol) aluminum, tris (5, 7-dibromo-eight quinolinol) aluminum, Tris (2-methyl-eight quinolinol) aluminum, tris (5-methyl-eight quinolinol) aluminum, Metal complexes with which the central metal of these metal complexes replaced In, Mg, Cu, calcium, Sn, Ga, or Pb, such as screw (eight quinolinol) zinc (Znq), can also be used as an electron injection ingredient. In addition, that by which a metal free-lancer, metal phthalocyanines, or those ends are permuted with the alkyl group, the sulfonic group, etc. can also be preferably used as an electron injection ingredient. Moreover, the JISUCHIRIRU pyrazine derivative illustrated as an ingredient of a luminous layer can also be used as an electron injection ingredient, and they are n mold-Si and n mold like a hole-injection layer. - Inorganic semi-conductors, such as SiC, can also be used as an electron injection ingredient. [0107] this electron injection layer — the above-mentioned compound — for example, a vacuum deposition method,

a spin coat method, the cast method, and LB — a film can be produced by the thin film-ized method law etc. is well-known, and it can form. Although especially a limit does not have the thickness as an electron injection layer, it is usually chosen in 5nm – 5 micrometers. This electron injection layer may be 1 layer structure which consists of these electron injection ingredient kinds or two sorts or more, or may be a laminated structure which consists of two or more layers of the same presentation or a different-species presentation.

[0108] Next, the suitable example which produces an organic EL device is explained. If the method of producing an EL element which consists of the aforementioned anode plate / hole-injection layer / luminous layer / electron injection layer / cathode as an example is explained, first, on a suitable substrate, 1 micrometer or less of thin films which consist of desired electrode material, for example, matter for anode plates, will be made to form by approaches, such as vacuum evaporatio and sputtering, so that it may become the thickness of the range of 10–200nm preferably, and an anode plate will be produced. Next, the thin film which consists of an ingredient of the hole-injection layer which is a component ingredient, a luminous layer, and an electron injection layer is made to form on this.

[0109] The anion of a compound and the salt of a metal cation which are expressed with the general formula (I) of this invention – (XXI) may be contained in which layer of a hole-injection layer, an electron hole transportation layer, a luminous layer, an electron injection layer, and an electronic transportation layer, and can form the compound and layer of independent or others.

[0110] As the approach of thin-film-izing, although there are a spin coat method, the cast method, vacuum deposition, etc. like the above, the point of the homogeneous film being easy to be obtained and being hard to generate a pinhole to a vacuum deposition method is desirable. When adopting a vacuum deposition method as thin film-ization, although it changes with crystal structures, meeting structures, etc. which are made into the class of compound to be used, and the purpose of the molecule deposition film, as for the vacuum evaporatio condition, it is desirable to choose suitably whenever [boat stoving temperature] generally in 50–450 degrees C, a 10⁻⁶ to ten to 3 Pa degree of vacuum, the evaporation rate of 0.01–50nm/second, the substrate temperature of –50–300 degrees C, and the range of 5nm – 5 micrometers of thickness.

[0111] A desired organic EL device is obtained by making the thin film which consists of matter for cathode on it form by approaches, such as vacuum evaporatio and sputtering, after formation of these layers, so that 1 micrometer or less may become the thickness of the range of 50–200nm preferably, and preparing cathode. Although it is desirable for it to be consistent by one vacuum suction, and to produce from a hole-injection layer to cathode as for production of this organic EL device, it is also possible to make production sequence reverse and to produce it in order of cathode, an electron injection layer, a luminous layer, a hole-injection layer, and an anode plate. Thus, luminescence can be observed, if + is impressed for an anode plate and it impresses about electrical-potential-difference 5–40V for cathode as a polarity of –, in impressing direct current voltage to the obtained organic EL device. Moreover, even if it impresses an electrical potential difference with a reverse polarity, luminescence is not produced at all, without a current flowing. Furthermore, in impressing alternating voltage, only when an anode plate changes + and cathode changes into the condition of –, it emits light. In addition, the wave of the alternating current to impress is arbitrary and good.

[0112]

[Example] Although an example is given and this invention is hereafter explained to a detail, the mode of this invention is not limited to this.

[0113] After performing patterning to the substrate (NA[by the NH techno glass company]– 45) which formed 150nm (indiumtin oxide) of ITO(s) on the glass plate as a production anode plate of the organic EL device for example 1 (1–1) comparison, the transparence support substrate which prepared this ITO transparent electrode was cleaned ultrasonically by isopropyl alcohol, it dried with desiccation nitrogen gas, and UV ozone washing was performed for 5 minutes.

[0114] This transparence support substrate is fixed to the substrate electrode holder of a commercial vacuum evaporation system. On the other hand, N, N'-diphenyl-N, N'-screw (3-methylphenyl) [1 and 1'-biphenyl]–4, and 4'-diamine (TPD) 200mg is put into the resistance heating boat made from molybdenum. 200mg of comparison compounds Q –1 was put into another resistance heating boat made from molybdenum, 200mg (Alq3) of tris(8-hydroxyquinolinat)aluminium was put into still more nearly another resistance heating boat made from molybdenum, and it attached in the vacuum evaporation system. Subsequently, after decompressing a vacuum tub up to 4x10 to 4 Pa, it energized on said heating boat containing TPD, heated to 220 degrees C, and vapor-deposited to the transparence support substrate by the evaporation rate 0.1 – 0.3 nm/sec, and the hole-injection layer of 60nm of thickness was prepared. Furthermore, it energized on said heating boat containing a compound Q –1, heated to 220 degrees C, it vapor-deposited on said hole-injection layer by the evaporation rate 0.1 – 0.3 nm/sec, and the luminous layer of 40nm of thickness was prepared. In addition, the substrate temperature at the time of vacuum evaporatio was a room temperature. Furthermore, it energized on said heating boat containing Alq3, heated to 250 degrees C, it vapor-deposited on said luminous layer by evaporation rate 0.1 nm/sec, and the electron injection layer of 20nm of thickness was prepared. In addition, the substrate temperature at the time of vacuum evaporatio was a room temperature.

[0115] Next, open a vacuum tub and the rectangle hole vacancy mask made from stainless steel is installed on an electron injection layer. On the other hand, put magnesium 3g into the resistance heating boat made from molybdenum, and 0.5g of silver is put into the basket for vacuum evaporatio made from a tungsten. After decompressing a vacuum tub up to 2x10 to 4 Pa again, energize on the boat containing magnesium and magnesium

is vapor-deposited by the evaporation rate 1.5 – 2.0 nm/sec. Under the present circumstances, organic EL device OLED-1 for a comparison was produced by heating a silver basket to coincidence, vapor-depositing silver by evaporation rate 0.1 nm/sec, and considering as the counterelectrode which consists of mixture of said magnesium and silver.

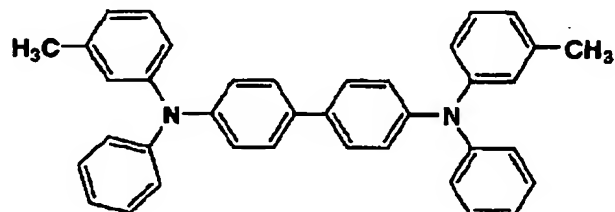
[0116] Furthermore in the above, organic EL device OLED-2 for a comparison were produced by the completely same approach except having transposed the compound Q -1 to the compound Q -2.

[0117] The structure of TPD used above, Alq3, a compound Q -1, and a compound Q -2 is shown below.

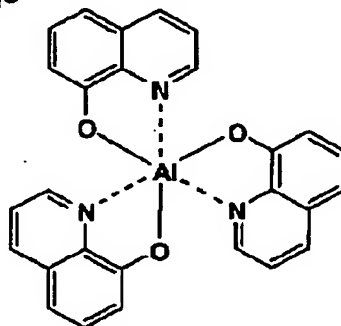
[0118]

[Formula 60]

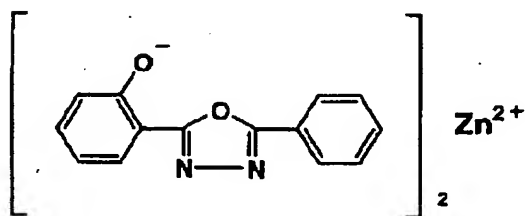
TPD



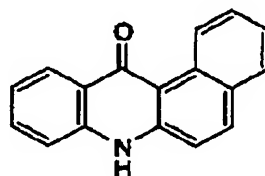
Alq3



化合物Q-1



化合物Q-2



[0119] (1-2) In production of organic EL device OLED-1 for the comparison by the production above (1-1) of the organic EL device of this invention, organic EL device OLED-3-OLED-36 of this invention were produced by the completely same approach as organic EL device OLED-1 except transposing a compound Q -1 to the compound of this invention shown in Table 1 and Table 2.

[0120] 10 volts of direct currents were impressed to organic EL device OLED-1 for organic EL device OLED-3-OLED-36 and a comparison of this invention, and OLED-2 by having used as cathode the counterelectrode which consists the ITO electrode of a component of an anode plate, magnesium, and silver, and measurement evaluation of the luminescence brightness was carried out. The value (relative value) of the ratio of the highest luminescence brightness of each organic EL device sample when setting the comparative highest luminescence brightness of organic EL device OLED-1 to 1.0 is shown in Table 1 and Table 2.

[0121] The above progress and a result are shown in Table 1 and Table 2.

[0122]

[Table 1]

有機 EL 素子 試料 No.	発光層の化合物	最高到達輝度	備考
OLED-1	Q-1	1.0	比較
OLED-2	Q-2	1.2	比較
OLED-3	III-2	14	本発明
OLED-4	III-8	15	本発明
OLED-5	IV-2	17	本発明
OLED-6	IV-9	17	本発明
OLED-7	V-6	15	本発明
OLED-8	V-7	16	本発明
OLED-9	VI-2	16	本発明
OLED-10	VI-8	17	本発明
OLED-11	VII-4	18	本発明
OLED-12	VII-8	16	本発明
OLED-13	VIII-2	17	本発明
OLED-14	VIII-8	18	本発明
OLED-15	IX-2	17	本発明
OLED-16	IX-6	18	本発明
OLED-17	IX-10	18	本発明
OLED-18	IX-12	17	本発明
OLED-19	X-4	19	本発明
OLED-20	X-7	17	本発明
OLED-21	XI-4	18	本発明
OLED-22	XI-7	19	本発明

[0123]

[Table 2]

有機 EL 素子 試料 No.	発光層の化合物	最高到達輝度	備考
OLED-23	XIV-2	17	本発明
OLED-24	XIV-9	15	本発明
OLED-25	XV-6	16	本発明
OLED-26	XV-7	17	本発明
OLED-27	XVII-1	17	本発明
OLED-28	XVII-5	18	本発明
OLED-29	XVII-2	17	本発明
OLED-30	XVIII-4	18	本発明
OLED-31	XIX-5	18	本発明
OLED-32	XIX-11	19	本発明
OLED-33	XX-4	18	本発明
OLED-34	XX-7	17	本発明
OLED-35	XXI-4	16	本発明
OLED-36	XXI-5	18	本発明

[0124] It is in ** that the organic EL device which used the compound of this invention (considering as a luminous layer) shows luminescence of high brightness so that clearly from Table 1 and Table 2.

[0125] After performing patterning to the substrate (NA[by the NH techno glass company]- 45) which formed 150nm of ITO(s) on the glass plate as a production anode plate of the organic EL device of example 2 (2-1) this invention, the transparence support substrate which prepared this ITO transparent electrode was cleaned ultrasonically by isopropyl alcohol, it dried with desiccation nitrogen gas, and UV ozone washing was performed for 5 minutes.

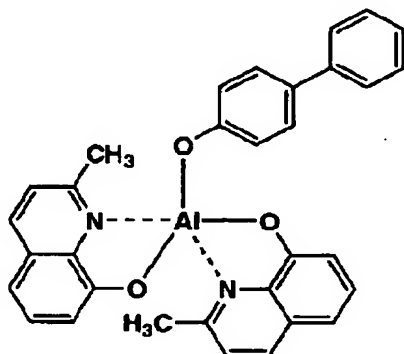
[0126] After fixing this transparence support substrate to the substrate electrode holder of a commercial vacuum evaporation system and decompressing a vacuum tub up to 4×10^{-4} Pa, TPD was vapor-deposited to the transparence support substrate by the evaporation rate 0.1 - 0.3 nm/sec, and the hole-injection layer of 60nm of thickness was prepared. Furthermore, from a source of vacuum evaporations which is different in compound III-5 of the screw (2-methyl-8-quinolate) (4-phenyl phenolate) aluminum and this invention of the following structure, vapor codeposition was carried out with the mass ratio 100:1 on said hole-injection layer by the evaporation rate 0.1 - 0.3 nm/sec, and the luminous layer of 40nm of thickness was prepared. Furthermore, said heating boat containing Alq3 was energized, and it heated to 250 degrees C, it vapor-deposited on said luminous layer by evaporation rate 0.1

nm/sec, and the electron injection layer of 20nm of thickness was prepared. In addition, the substrate temperature at the time of vacuum evaporation was a room temperature. Furthermore on it, organic EL device OLED-37 of this invention were produced from a source of vacuum evaporation which is different in magnesium and silver by carrying out vapor codeposition with a mass ratio 6:1 by the evaporation rate 1.5 - 2.0 nm/sec, and considering as the counterelectrode which consists of mixture of said magnesium and silver.

[0127]

[Formula 61]

ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(4-フェニルフェノラート)アルミニウム



[0128] Furthermore in the above, organic EL device OLED-38-OLED-43 of this invention were produced by the completely same approach except transposing compound III-5 to compound IX-1, IX-4, XVI-3, XVIII-3, XIX-9, and XX-8.

(2-2) In production of this invention in the production above (2-1) of the organic EL device for a comparison of organic EL device OLED-37, without using compound III-5, it vapor-deposited in thickness of 40nm only using screw (2-methyl-8-quinolate) (4-phenyl phenolate) aluminum (Alq3), and organic EL device OLED-44 for a comparison were produced by the completely same approach as OLED-37 except having considered as the luminous layer.

[0129] 10 volts of direct currents were impressed to organic EL device OLED-44 for organic EL device OLED-37-OLED-43 and a comparison of this invention by having used as cathode the counterelectrode which consists the ITO electrode of a component of an anode plate, magnesium, and silver, and measurement evaluation of the luminescence brightness was carried out. The value (relative value) of the ratio of the highest luminescence brightness of each organic EL device sample when setting the comparative highest luminescence brightness of organic EL device OLED-44 to 1.0 is shown in Table 3.

[0130] The above progress and a result are shown in Table 3.

[0131]

[Table 3]

有機 EL 素子 試料 No.	共蒸着する化合物	最高到達輝度	備考
OLED-37	III-5	15	本発明
OLED-38	IX-1	17	本発明
OLED-39	IX-4	18	本発明
OLED-40	XVI-3	16	本発明
OLED-41	XVIII-3	17	本発明
OLED-42	XIX-9	18	本発明
OLED-43	XX-8	16	本発明
OLED-44	なし	1.0	比較

[0132] It is in ** that the organic EL device which used the compound of this invention (considering as a doping ingredient) shows luminescence of high brightness so that clearly from Table 3.

[0133] After carrying out the spin coat only of the compound (IV-2, VII-7, VIII-2, IX-10, X-4, XVII-7, XVIII-2, XIX-6, XX-7) of example 3 this invention on ITO, it turned out that the organic EL device sample of the monolayer configuration which vapor-deposited cathode also emits light green from blue on the electrical potential difference of 10-18V.

[0134]

[Effect of the Invention] By this invention, the new organic electroluminescent element ingredient and the organic electroluminescent element which emit light in high brightness can be offered.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-160488 ←

(P2001-160488A)

(43)公開日 平成13年6月12日(2001.6.12)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テームト(参考)

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

B 3 K 0 0 7

C 0 9 K 11/06

6 4 0

C 0 9 K 11/06

6 4 0

6 5 0

6 5 0

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

B

D

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 39 頁)

(21)出願番号

特願平11-341923

(22)出願日

平成11年12月1日(1999.12.1)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 植田 則子

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 大久保 康

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 北 弘志

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 CA01 CB01 CB03 DA00

DA01 DB03 EB00 FA01

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

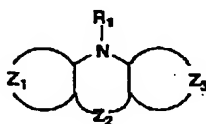
(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、高輝度に発光する新規な有機エレクトロルミネッセンス素子材料および有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

【解決手段】 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(I)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】

一般式(I)



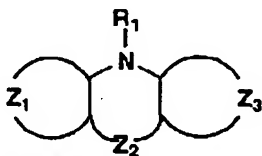
(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式（I）で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】

一般式(I)

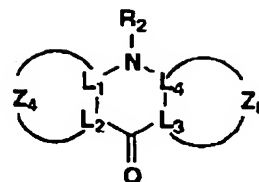


（式中、Z₁は芳香族複素環を表し、Z₂は連結基または単なる結合手を表し、Z₃は芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表し、R₁は水素原子又は置換基を表す。）

【請求項2】 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式（II）で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化2】

一般式(II)

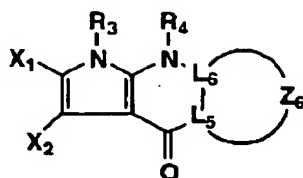
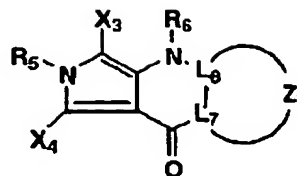


（式中、Z₄はL₁及びL₂と共に5または6員環の芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、Z₅はL₃及びL₄と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₁、L₂、L₃及びL₄は各々メチン基を表す。R₂は水素原子又は置換基を表す。）

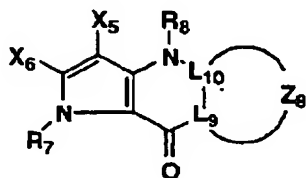
【請求項3】 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式（III）、一般式（IV）、一般式（V）、一般式（VI）または一般式（VII）で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化3】

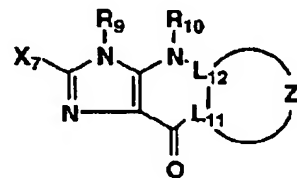
(3)

3
一般式(III)4
一般式(IV)

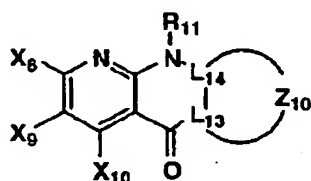
一般式(V)



一般式(VI)



一般式(VII)



(一般式 (III) 中、 X_1 、 X_2 、 R_3 及び R_4 は各々独立に水素原子または置換基を表し、 X_1 と X_2 は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。 Z_6 は L_5 及び L_6 と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 L_5 及び L_6 は各々メチン基を表す。一般式 (IV) 中、 X_3 、 X_4 、 R_5 及び R_6 は各々独立に水素原子または置換基を表し、 X_3 と X_4 は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。 Z_7 は L_7 及び L_8 と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 L_7 及び L_8 は各々メチン基を表す。一般式

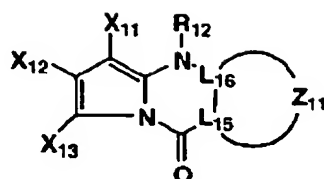
(V) 中、 X_5 、 X_6 、 R_7 及び R_8 は各々独立に水素原子または置換基を表し、 X_5 と X_6 は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。 Z_8 は L_9 及び L_{10} と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 L_9 及び L_{10} は各々メチン基を表す。一般式 (V I) 中、 X_7 、 R_9 及び R_{10} は各々独立に水素原子または

置換基を表し、 Z_9 は L_{11} 及び L_{12} と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 L_{11} 及び L_{12} は各々メチン基を表す。一般式 (VII) 中、 X_8 、 X_9 、 X_{10} 及び R_{11} は各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接する X_8 と X_9 、 X_9 と X_{10} は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。 Z_{10} は L_{13} 及び L_{14} と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 L_{13} 及び L_{14} は各々メチン基を表す。)

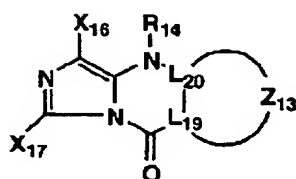
【請求項4】 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式 (VIII)、一般式 (IX) または一般式 (X) で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化4】

(4)

5
一般式(VIII)

一般式(X)

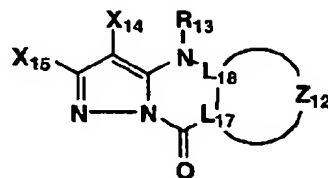


(一般式(VIII)中、X₁₁、X₁₂、X₁₃及びR₁₂は各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接するX₁₁とX₁₂、X₁₂とX₁₃は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。Z₁₁はL₁₅及びL₁₆と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₁₅及びL₁₆は各々メチン基を表す。一般式(IX)中、X₁₄、X₁₅及びR₁₃は各々独立に水素原子または置換基を表し、X₁₄とX₁₅は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。Z₁₂はL₁₇及びL₁₈と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₁₇及びL₁₈は各々メチン基を表す。一般式(X)中、X₁₆、X₁₇及びR₁₄は各々独立に水素原子または置換基を表し、Z₁₃はL₁₉及びL₂₀と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₁₉及びL₂₀は各々メチン基を表す。)

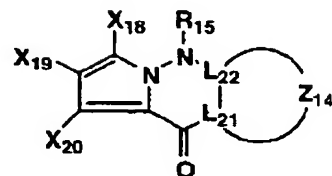
【請求項5】 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(XI)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化5】

一般式(IX)



一般式(XI)

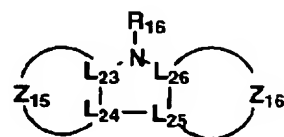


(式中、X₁₈、X₁₉、X₂₀及びR₁₅は各々独立に水素原子または置換基を表し、Z₁₄はL₂₁及びL₂₂と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₂₁及びL₂₂は各々メチン基を表す。)

【請求項6】 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(XII)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化6】

一般式(XII)



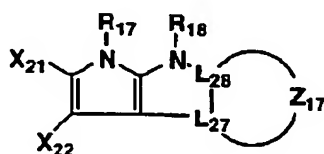
(式中、Z₁₅はL₂₃及びL₂₄と共に5または6員環の芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、Z₁₆はL₂₅及びL₂₆と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₂₃、L₂₄、L₂₅及びL₂₆は各々メチン基を表す。R₁₆は水素原子又は置換基を表す。)

(5)

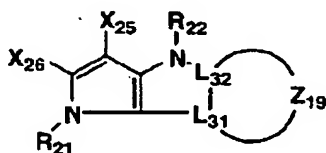
7

【請求項 7】 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式 (XIII)、一般式 (XIV)、一般式 (XV)、一般式 (XVI) または一 *

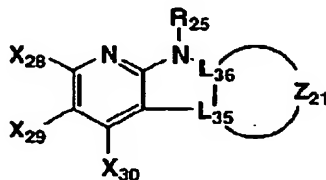
一般式(XIII)



一般式(XV)



一般式(XVII)



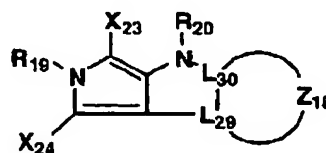
(一般式 (XIII) 中、X₂₁、X₂₂、R₁₇及びR₁₈は各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接するX₂₁とX₂₂は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。Z₁₇はL₂₇及びL₂₈と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₂₇及びL₂₈は各々メチン基を表す。一般式 (XIV) 中、X₂₃、X₂₄、R₁₉及びR₂₀は各々独立に水素原子または置換基を表し、Z₁₈はL₂₉及びL₃₀と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₂₉及びL₃₀は各々メチン基を表す。一般式 (XV) 中、X₂₅、X₂₆、R₂₁及びR₂₂は各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接するX₂₅とX₂₆は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。Z₁₉はL₃₁及びL₃₂と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₃₁及びL₃₂は各々メチン基を表す。一般式 (XVI) 中、X₂₇、R₂₃及びR₂₄は各々

8

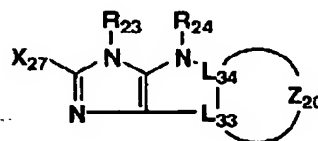
* 般式 (XVII) で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 7】

一般式(XIV)



一般式(XVI)



独立に水素原子または置換基を表し、Z₂₀はL₃₃及びL₃₄と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₃₃及びL₃₄は各々メチン基を表す。一般式 (XVII) 中、X₂₈、X₂₉、X₃₀及びR₂₅は各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接するX₂₈とX₂₉、X₂₉とX₃₀は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。Z₂₁はL₃₅及びL₃₆と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₃₅及びL₃₆は各々メチン基を表す。)

【請求項 8】 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式 (XVII I)、一般式 (XIX) または一般式 (XX) で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

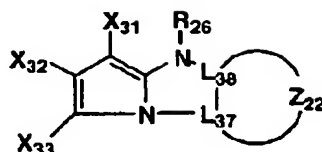
(6)

9

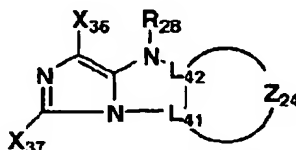
10

【化8】

一般式(XVIII)



一般式(XX)

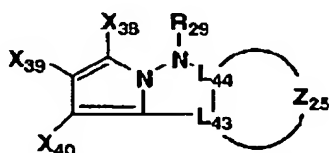


(一般式 (XVIII) 中、X₃₁、X₃₂、X₃₃及びR₂₆は各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接するX₃₁とX₃₂、X₃₂とX₃₃は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。Z₂₂はL₃₇及びL₃₈と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₃₇及びL₃₈は各々メチン基を表す。一般式 (XIX) 中、X₃₄、X₃₅及びR₂₇は各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接するX₃₄とX₃₅は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。Z₂₃はL₃₉及びL₄₀と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₃₉及びL₄₀は各々メチン基を表す。一般式 (XX) 中、X₃₆、X₃₇及びR₂₈は各々独立に水素原子または置換基を表し、Z₂₄はL₄₁及びL₄₂と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₄₁及びL₄₂は各々メチン基を表す。)

【請求項9】 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式 (XXI) で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

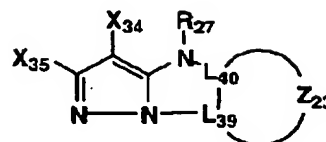
【化9】

一般式(XXI)



(式中、X₃₈、X₃₉、X₄₀及びR₂₉は各々独立に水素原

一般式(XIX)



子または置換基を表し、隣接するX₃₈とX₃₉、X₃₉とX₄₀は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。Z₂₅はL₄₃及びL₄₄と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₄₃及びL₄₄は各々メチン基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子材料および有機エレクトロルミネッセンス（以下有機ELとも略記する）素子に係り、更に詳しくは、発光輝度に優れた有機EL素子材料および有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、無機エレクトロルミネッセンス素子は平面型光源として使用されてきたが該発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。最近開発された、有機エレクトロルミネッセンス素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、前記薄膜に電子及び正孔を注入して再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用して発光する素子であり、数V～数十V程度の低電圧で発光が可能であり、自己発光型であるために視野角依存性に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

【0003】これまで、様々な有機EL素子が報告されている。たとえば、Appl. Phys. Lett. 51巻、913頁あるいは特開昭59-194393号に記載の正孔注入層と有機発光体層とを組み合わせたもの、特開昭63-295695号に記載の正孔注入層と電子注入輸送層とを組み合わせたもの、Jpn. Jou

20

30

40

50

(7)

11

Journal of Applied Physics, 127巻、No. 2、269～271頁に記載の正孔移動層と発光層と電子移動層とを組み合わせたものがそれぞれ開示されている。しかしながら、より高輝度な素子が求められており、エネルギー変換効率、発光量子効率の更なる向上が期待されている。また、発光寿命が短い問題点が指摘されている。こうした経時での輝度劣化の要因は完全には解明されていないが発光中のエレクトロルミネッセンス素子は自ら発する光、及びその時に発生する熱などによって薄膜を構成する有機化合物自体の分解、薄膜中での有機化合物の結晶化等、有機EL素子材料である有機化合物に由来する要因も指摘されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高輝度に発光する新規な有機エレクトロルミネッセンス素子材料および有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

【0005】

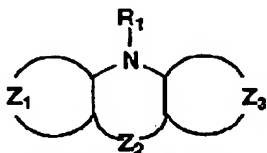
【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記構成によって達成される。

【0006】1. 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(I)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0007】

【化10】

一般式(I)



【0008】式中、Z₁は芳香族複素環を表し、Z₂は連

12

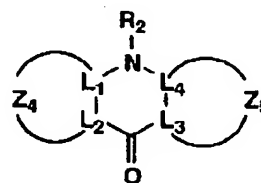
結基または単なる結合手を表し、Z₃は芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表し、R₁は水素原子又は置換基を表す。

【0009】2. 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(II)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

10 【0010】

【化11】

一般式(II)



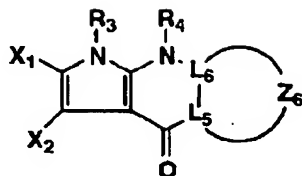
【0011】式中、Z₄はL₁及びL₂と共に5または6員環の芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、Z₅はL₃及びL₄と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₁、L₂、L₃及びL₄は各々メチン基を表す。R₂は水素原子又は置換基を表す。

【0012】3. 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(III)、一般式(IV)、一般式(V)、一般式(VI)または一般式(VII)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

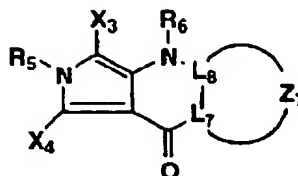
30 【0013】

【化12】

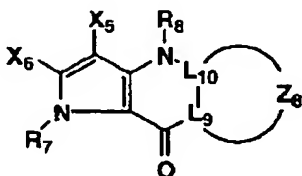
(8)

13
一般式(III)

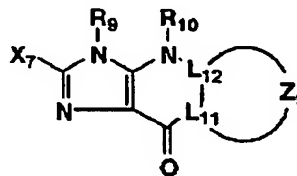
一般式(IV)



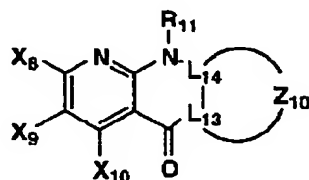
一般式(V)



一般式(VI)



一般式(VII)



【0014】一般式(III)中、X₁、X₂、R₃及びR₄は各々独立に水素原子または置換基を表し、X₁とX₂は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。Z₆はL₅及びL₆と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₅及びL₆は各々メチン基を表す。

【0015】一般式(IV)中、X₃、X₄、R₅及びR₆は各々独立に水素原子または置換基を表し、X₃とX₄は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。Z₇はL₇及びL₈と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₇及びL₈は各々メチン基を表す。

【0016】一般式(V)中、X₅、X₆、R₇及びR₈は各々独立に水素原子または置換基を表し、X₅とX₆は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。Z₈はL₉及びL₁₀と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₉及びL₁₀は各々メチン基を表す。

【0017】一般式(VI)中、X₇、R₉及びR₁₀は各々独立に水素原子または置換基を表し、Z₉はL₁₁及びL₁₂と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₁₁及びL₁₂は各々メチン基を表す。

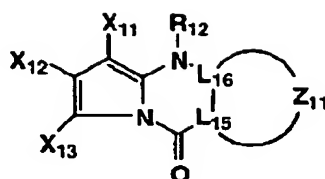
【0018】一般式(VII)中、X₈、X₉、X₁₀及びR₁₁は各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接するX₈とX₉、X₉とX₁₀は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。Z₁₀はL₁₃及びL₁₄と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₁₃及びL₁₄は各々メチン基を表す。

【0019】4. 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(VII I)、一般式(IX)または一般式(X)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

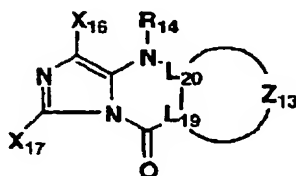
【0020】

【化13】

(9)

15
一般式(VIII)

一般式(X)



【0021】一般式(VIII)中、X₁₁、X₁₂、X₁₃及びR₁₂は各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接するX₁₁とX₁₂、X₁₂とX₁₃は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。Z₁₁はL₁₅及びL₁₆と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₁₅及びL₁₆は各々メチン基を表す。

【0022】一般式(IX)中、X₁₄、X₁₅及びR₁₃は各々独立に水素原子または置換基を表し、X₁₄とX₁₅は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。Z₁₂はL₁₇及びL₁₈と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₁₇及びL₁₈は各々メチン基を表す。

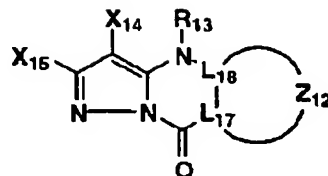
【0023】一般式(X)中、X₁₆、X₁₇及びR₁₄は各々独立に水素原子または置換基を表し、Z₁₃はL₁₉及びL₂₀と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₁₉及びL₂₀は各々メチン基を表す。

【0024】5. 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(XI)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

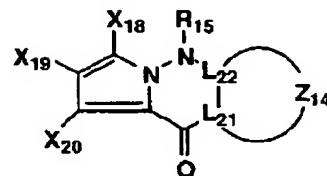
【0025】

【化14】

一般式(IX)



一般式(XI)



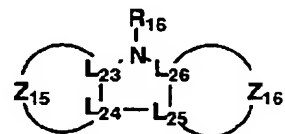
【0026】式中、X₁₈、X₁₉、X₂₀及びR₁₅は各々独立に水素原子または置換基を表し、Z₁₄はL₂₁及びL₂₂と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₂₁及びL₂₂は各々メチン基を表す。

【0027】6. 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(XII)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0028】

【化15】

一般式(XII)



【0029】式中、Z₁₅はL₂₃及びL₂₄と共に5または6員環の芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、Z₁₆はL₂₅及びL₂₆と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₂₃、L₂₄、L₂₅及びL₂₆は

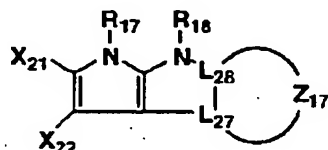
(10)

17

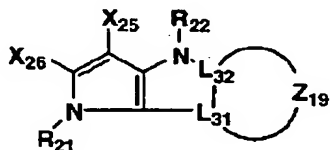
各々メチン基を表す。R₁₆は水素原子又は置換基を表す。

【0030】7. 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式 (XII)

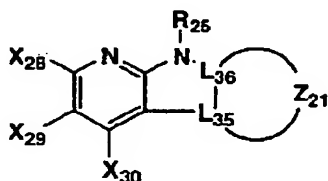
一般式(XIII)



一般式(XV)



一般式(XVII)



【0032】一般式 (XIII) 中、X₂₁、X₂₂、R₁₇及び R₁₈は各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接する X₂₁と X₂₂は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。Z₁₇は L₂₇及び L₂₈と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₂₇及び L₂₈は各々メチン基を表す。

【0033】一般式 (XIV) 中、X₂₃、X₂₄、R₁₉及び R₂₀は各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接する X₂₃と X₂₄は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。Z₁₈は L₂₉及び L₃₀と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₂₉及び L₃₀は各々メチン基を表す。

【0034】一般式 (XV) 中、X₂₅、X₂₆、R₂₁及び R₂₂は各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接する X₂₅と X₂₆は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。Z₁₉は L₃₁及び L₃₂と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環

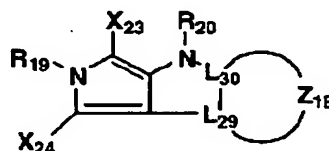
18

* I)、一般式 (XIV)、一般式 (XV)、一般式 (XVI) または一般式 (XVII) で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

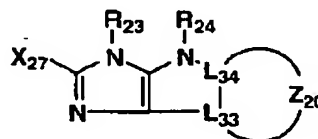
【0031】

【化16】

一般式(XIV)



一般式(XVI)



を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₃₁及び L₃₂は各々メチン基を表す。

【0035】一般式 (XVI) 中、X₂₇、R₂₃及び R₂₄は各々独立に水素原子または置換基を表し、Z₂₀は L₃₃及び L₃₄と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₃₃及び L₃₄は各々メチン基を表す。

【0036】一般式 (XVII) 中、X₂₈、X₂₉、X₃₀及び R₂₅は各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接する X₂₈と X₂₉、X₂₉と X₃₀は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。Z₂₁は L₃₅及び L₃₆と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₃₅及び L₃₆は各々メチン基を表す。

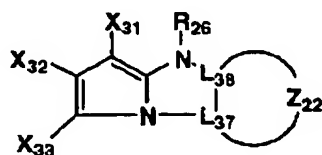
【0037】8. 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有

(11)

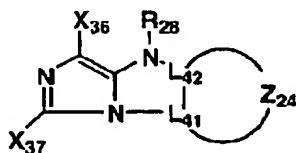
19

機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式 (XVII I)、一般式 (XIX) または一般式 (XX) で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エ

* 一般式(XVIII)



一般式(XX)



【0039】一般式 (XVIII) 中、X₃₁、X₃₂、X₃₃及びR₂₆は各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接するX₃₁とX₃₂、X₃₂とX₃₃は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。Z₂₂はL₃₇及びL₃₈と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₃₇及びL₃₈は各々メチン基を表す。

【0040】一般式 (XIX) 中、X₃₄、X₃₅及びR₂₇は各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接するX₃₄とX₃₅は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。Z₂₃はL₃₉及びL₄₀と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₃₉及びL₄₀は各々メチン基を表す。

【0041】一般式 (XX) 中、X₃₆、X₃₇及びR₂₈は各々独立に水素原子または置換基を表し、Z₂₄はL₄₁及びL₄₂と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₄₁及びL₄₂は各々メチン基を表す。

【0042】9. 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式 (XXI) で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0043】

【化18】

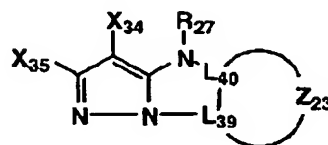
20

* レクトロルミネッセンス素子。

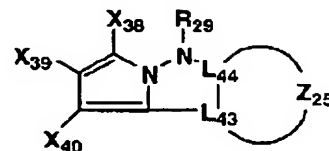
【0038】

【化17】

一般式(XIX)



一般式(XXI)



【0044】式中、X₃₈、X₃₉、X₄₀及びR₂₉は各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接するX₃₈とX₃₉、X₃₉とX₄₀は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。Z₂₅はL₄₃及びL₄₄と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L₄₃及びL₄₄は各々メチン基を表す。

【0045】以下、本発明を詳細に説明する。以下に、本発明の一般式 (I) ~ (XXI) で表される化合物について説明する。

【0046】前記一般式 (I)、(II) 及び (XII) において、Z₁、(Z₄、L₁、L₂) 及び (Z₁₅、L₂₃、L₂₄) は芳香族複素環を表し、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、オキサゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、フラザン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、キノリン、イソインドール、インドール、イソキノリン、フタラジン、プリン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、カルバゾール、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン等を表す。またこれらは任意の置換基を複数個それぞれ独立に有していてもよく、その複数の置換基が互いに縮合して

(12)

21

さらに環を形成してもよい。

【0047】前記一般式 (I) ~ (XXI) において、
 Z_3 、(Z_5 , L_3 , L_4)、(Z_6 , L_5 , L_6)、(Z_7 ,
 L_7 , L_8)、(Z_8 , L_9 , L_{10})、(Z_9 , L_{11} ,
 L_{12})、(Z_{10} , L_{13} , L_{14})、(Z_{11} , L_{15} ,
 L_{16})、(Z_{12} , L_{17} , L_{18})、(Z_{13} , L_{19} ,
 L_{20})、(Z_{14} , L_{21} , L_{22})、(Z_{16} , L_{25} ,
 L_{26})、(Z_{17} , L_{27} , L_{28})、(Z_{18} , L_{29} ,
 L_{30})、(Z_{19} , L_{31} , L_{32})、(Z_{20} , L_{33} ,
 L_{34})、(Z_{21} , L_{35} , L_{36})、(Z_{22} , L_{37} ,
 L_{38})、(Z_{23} , L_{39} , L_{40})、(Z_{24} , L_{41} , L_{42})
 および (Z_{25} , L_{43} , L_{44}) は置換基を有していてもよ
 い芳香族炭化水素環あるいは芳香族複素環を表し、例え
 ばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、アズレン、フ
 ェナントレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナ
 フタセン、ペリレン、ペンタセン、ヘキサセン、コロネ
 ン、トリナフチレン、フラン、チオフェン、ピロール、
 イミダゾール、ピラゾール、1, 2, 4-トリアゾー
 ル、1, 2, 3-トリアゾール、オキサゾール、チアゾ
 ール、イソオキサゾール、イソチアゾール、フラザン、
 ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インド
 リジン、キノリン、イソインドール、インドール、イソ
 キノリン、フタラジン、プリン、ナフチリジン、キノキ
 サリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、カルバ
 ゾール、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、
 フェナントロリン、フェナジン等を表す。またこれらは
 任意の置換基を複数個それぞれ独立に有していてもよ
 く、その複数の置換基が互いに縮合してさらに環を形成

22

してもよい。

【0048】 $R_1 \sim R_{29}$ は各々独立して水素原子または
 置換基を表すが、 $R_1 \sim R_{29}$ で表される置換基として
 は、アルキル基 (例えばメチル基、エチル基、イソプロ
 ピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリ
 フルオロメチル基、*t*-ブチル基等)、シクロアルキル
 基 (例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、
 アラルキル基 (例えばベンジル基、2-フェネチル基
 等)、アリール基 (例えばフェニル基、ナフチル基、*p*-
 ートリル基、*p*-クロロフェニル基等)、アルコキシ基
 (例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、
 ブトキシ基等)、アリールオキシ基 (例えばフェノキシ
 基等) 等が挙げられる。これらの基はさらに置換されて
 いてもよく、前記置換基としては、ハロゲン原子、水素
 原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、ア
 ルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ
 基、アルキルチオ基、ジアルキルアミノ基、ジベンジル
 アミノ基、ジアリールアミノ基等が挙げられる。

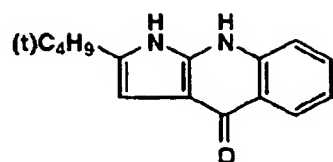
【0049】 $X_1 \sim X_{40}$ は、各々独立して、水素原子又
 は置換基を表すが、 $X_1 \sim X_{40}$ で表される置換基として
 は、前記 $R_1 \sim R_{29}$ で表される置換基と同義のものが挙
 げられる。

【0050】以下に、本発明の一般式 (I) ~ (XXI)
 で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに
 限定されるものではない。

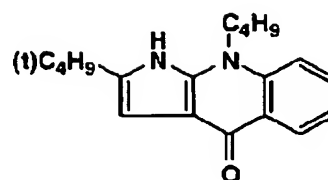
【0051】

【化19】

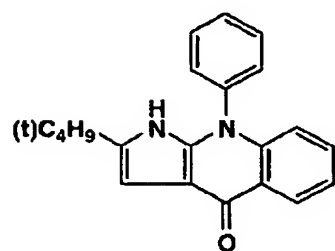
(13)

III-1²³

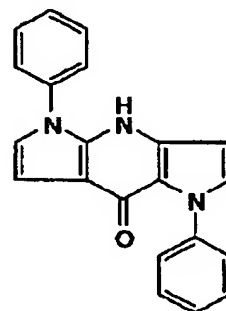
III-2



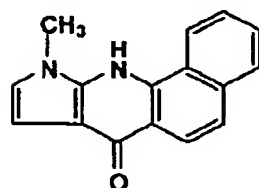
III-3



III-4

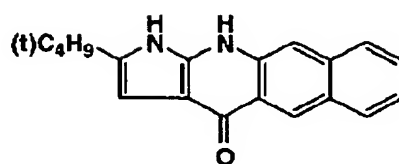


III-5



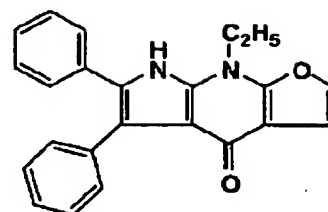
【0052】

III-6

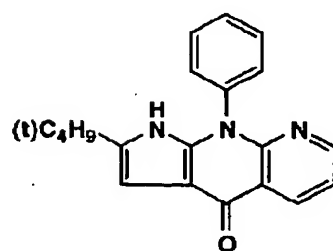


【化20】

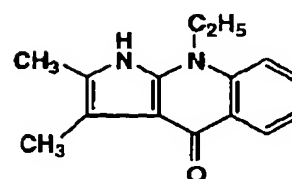
III-7



III-8



III-9

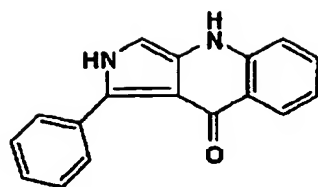


(14)

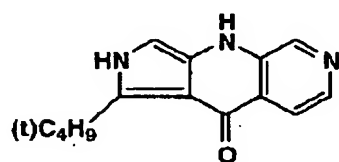
【0053】

25

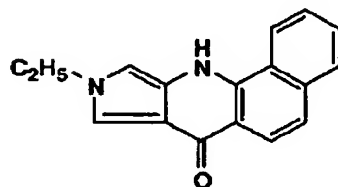
IV-1



IV-3

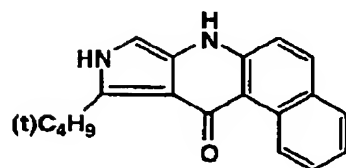


IV-5

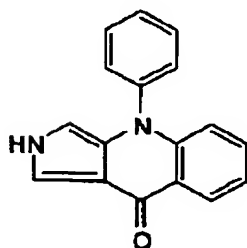


【0054】

IV-6



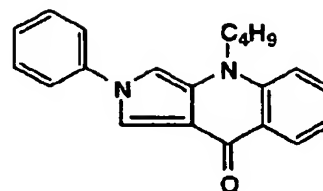
IV-8



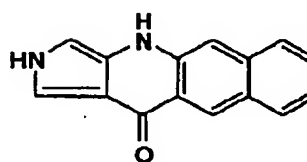
【0055】

* * 【化21】

IV-2

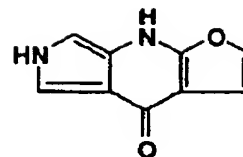


IV-4

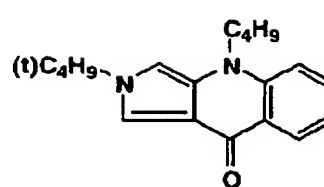


* * 【化22】

IV-7

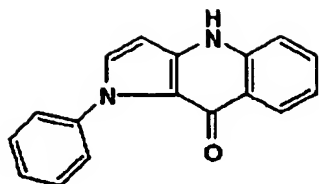


IV-9

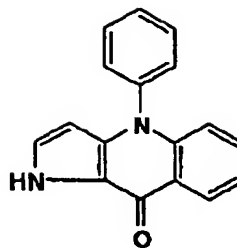


【化23】

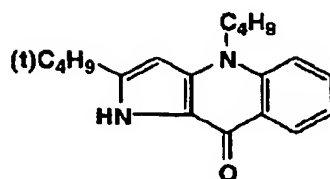
(15)

V-1 ²⁷

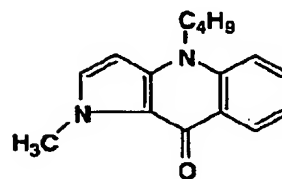
V-2

²⁸

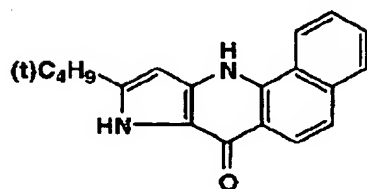
V-3



V-4

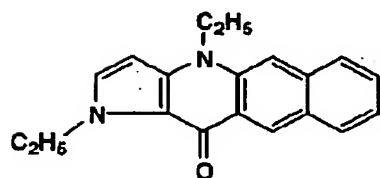


V-5



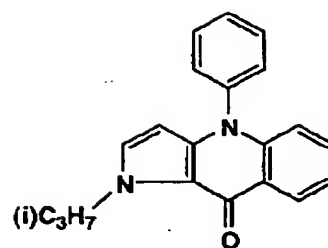
【0056】

V-6

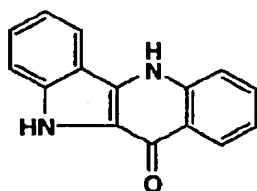


* * 【化24】

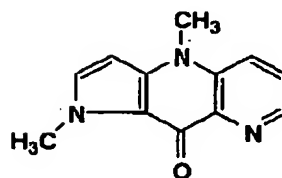
V-7



V-8



V-9

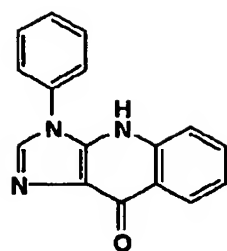


【0057】

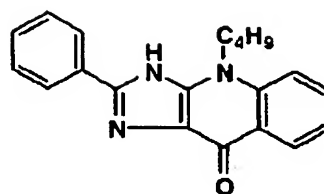
【化25】

(16)

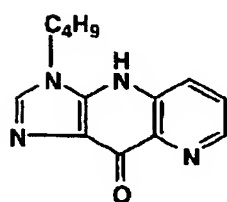
VI-1 ²⁹



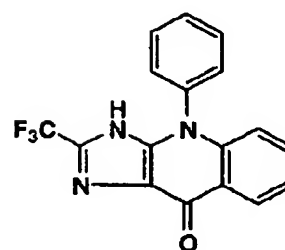
VI-2 ³⁰



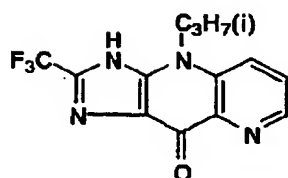
VI-3



VI-4



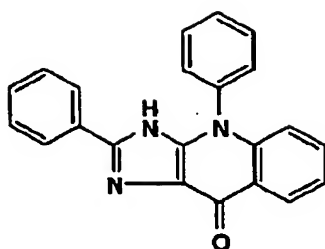
VI-5



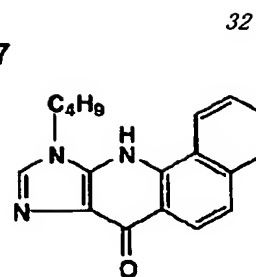
【0058】

【化26】

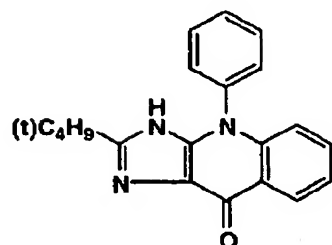
(17)

VI-6³¹

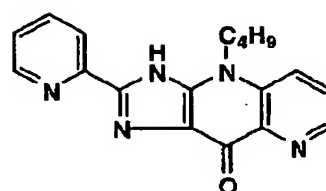
VI-7



VI-8

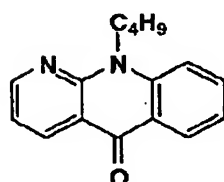
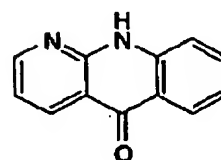


VI-9

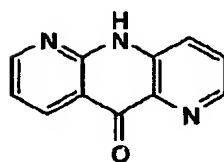


【0059】

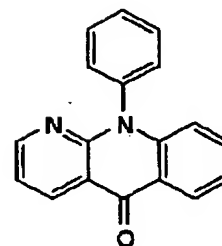
VII-1

【化27】
VII-2

VII-3



VII-4



VII-5

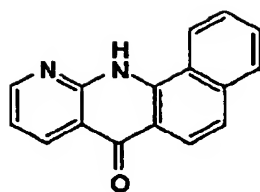


(18)

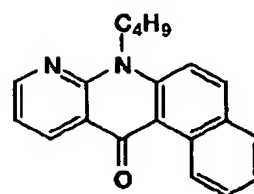
【0060】

33

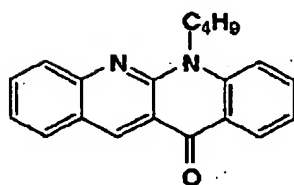
VII-6



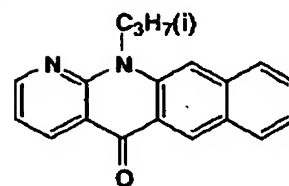
34

* * 【化28】
VII-7

VII-8

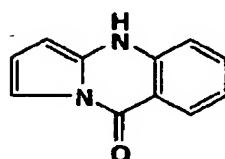
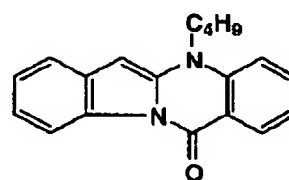


VII-9

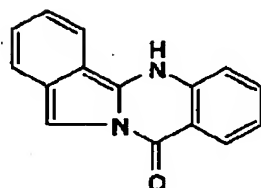


【0061】

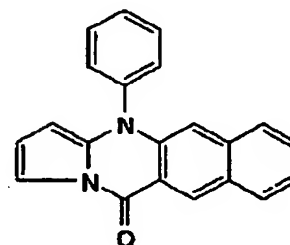
VIII-1

※20※ 【化29】
VIII-2

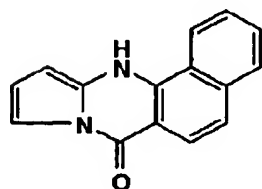
VIII-3



VIII-4



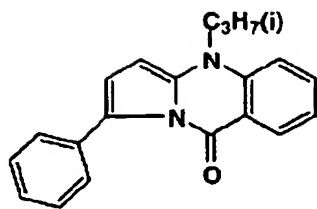
VIII-5



【0062】

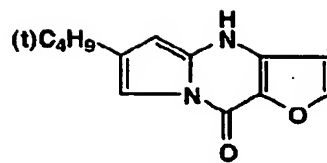
【化30】

(19)

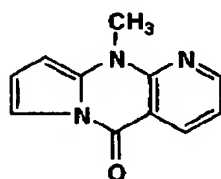
VIII-6³⁵

VIII-7

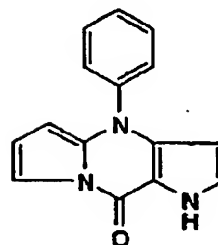
36



VIII-8

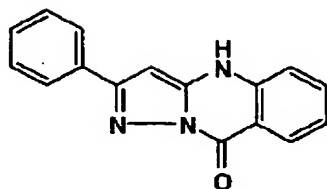


VIII-9



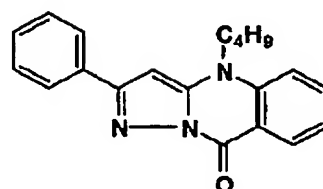
【0063】

IX-1

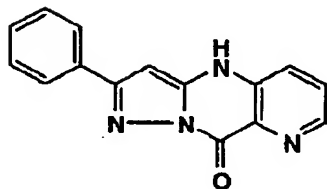


* * 【化31】

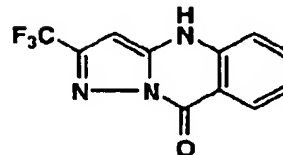
IX-2



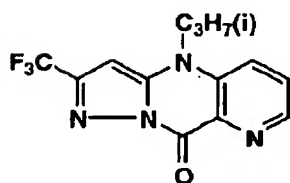
IX-3



IX-4



IX-5

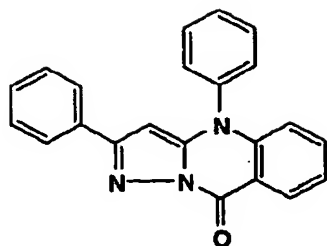


【0064】

(20)

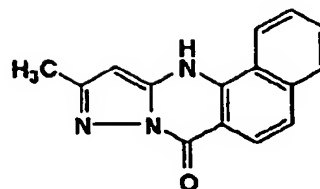
IX-6

37

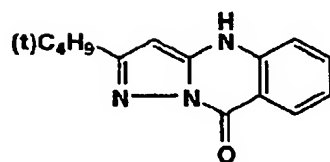


IX-7

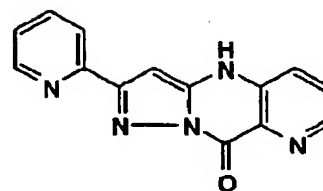
38



IX-8

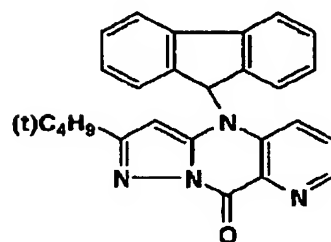
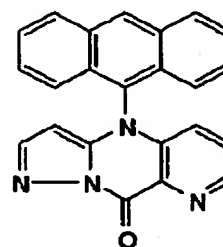


IX-9

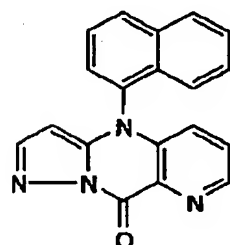


【0065】

IX-10

* * 【化33】
IX-11

IX-12



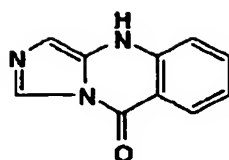
IX-13



【0066】

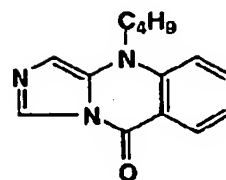
【化34】

(21)

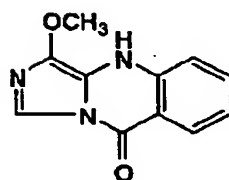
X-1³⁹

X-2

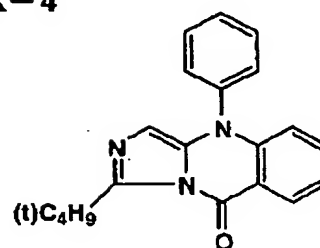
40



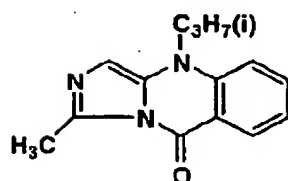
X-3



X-4

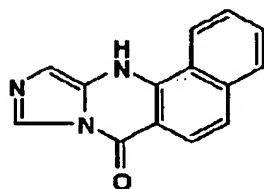


X-5



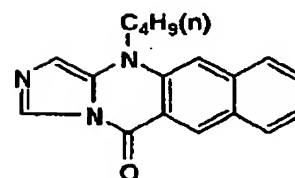
【0067】

X-6

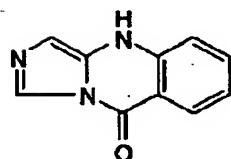


* * 【化35】

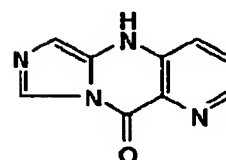
X-7



X-8



X-9

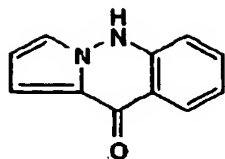


【0068】

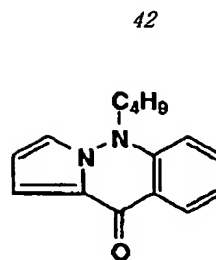
【化36】

(22)

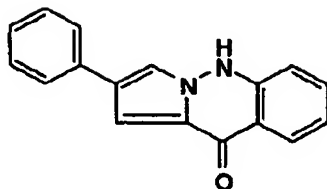
XI-1⁴¹



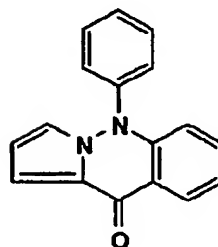
XI-2



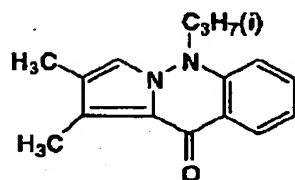
XI-3



XI-4

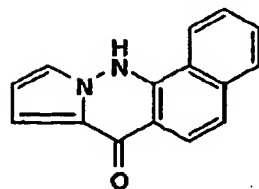


XI-5

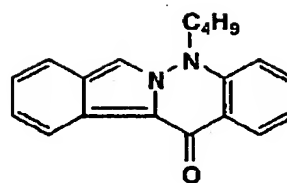


【0069】

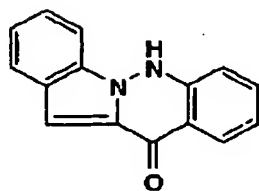
XI-6



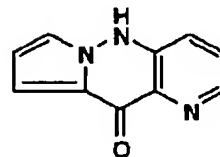
* * 【化37】
XI-7



XI-8



XI-9

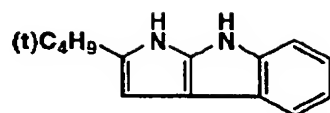


【0070】

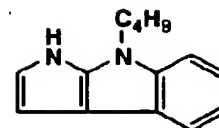
【化38】

(23)

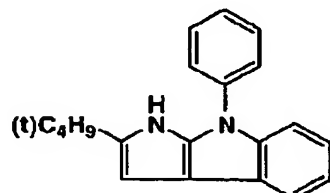
XIII-1⁴³



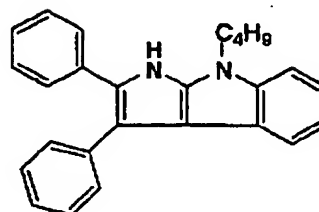
XIII-2



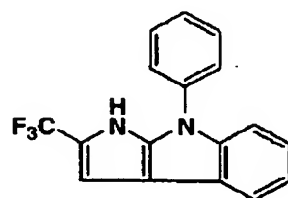
XIII-3



XIII-4

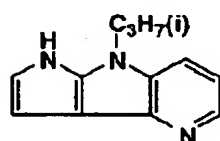


XIII-5

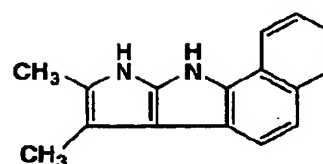


【0071】

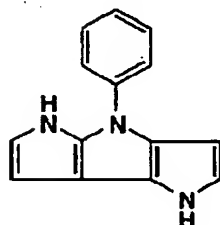
XIII-6



* * 【化39】
XIII-7

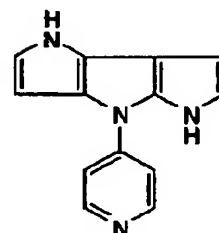


XIII-8



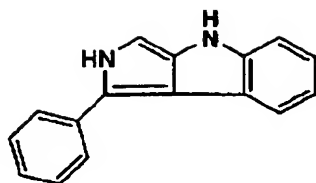
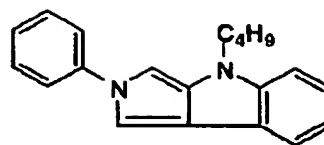
【0072】

XIII-9

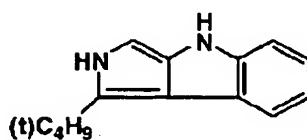


【化40】

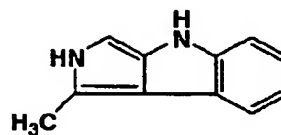
(24)

XIV-1⁴⁵XIV-2⁴⁶

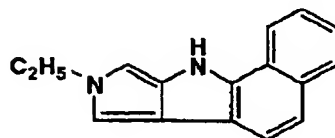
XIV-3



XIV-4

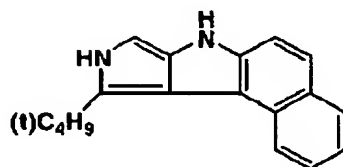
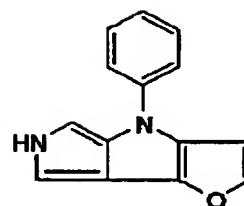


XIV-5

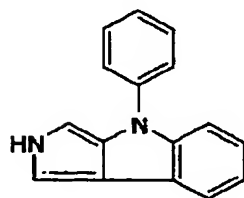


【0073】

XIV-6

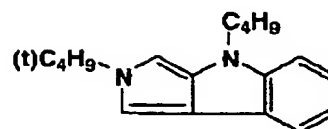
* * 【化41】
XIV-7

XIV-8



【0074】

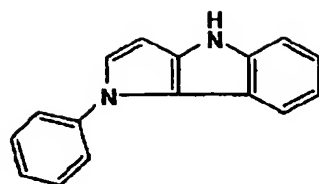
XIV-9



【化42】

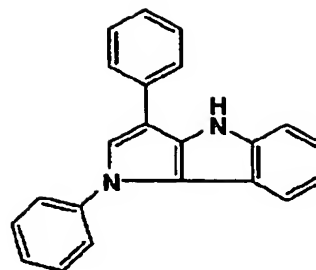
(25)

XV-1⁴⁷

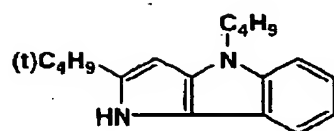


XV-2

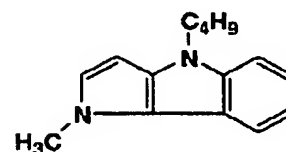
48



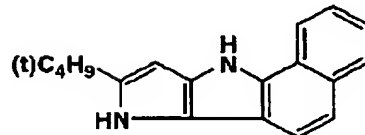
XV-3



XV-4

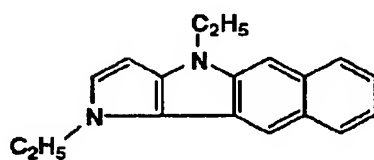


XV-5

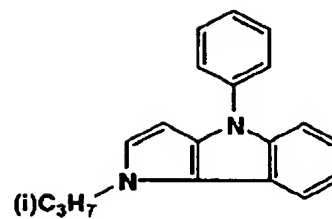


【0075】

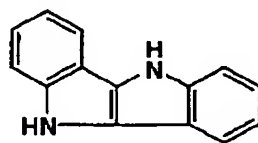
XV-6



* * 【化43】
XV-7

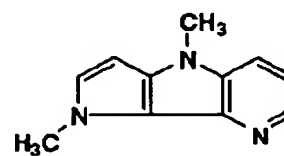


XV-8



【0076】

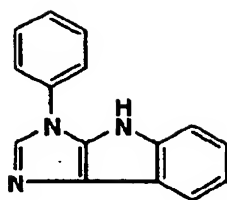
XV-9



【化44】

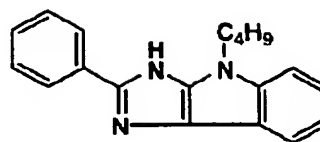
(26)

XVI-1⁴⁹

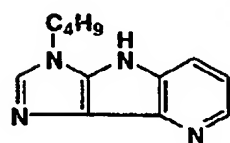


XVI-2

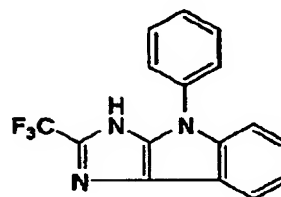
50



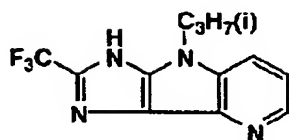
XVI-3



XVI-4



XVI-5

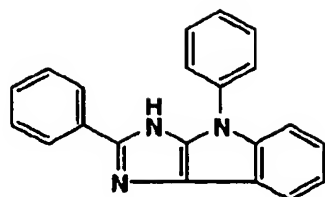


【0077】

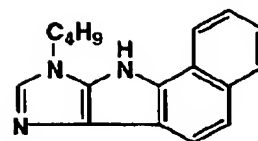
【化45】

(27)

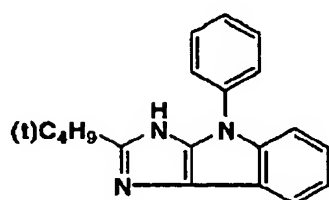
⁵¹
XVI-6



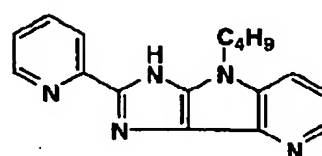
⁵²
XVI-7



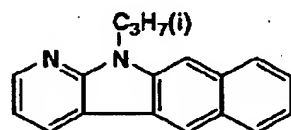
XVI-8



XVI-9

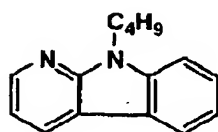


XVI-10

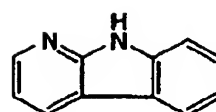


【0078】

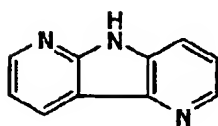
XVII-1



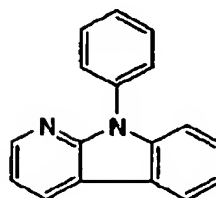
* * 【化46】
XVII-2



XVII-3



XVII-4

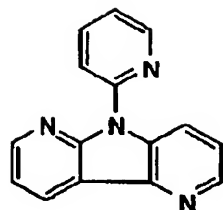


【0079】

【化47】

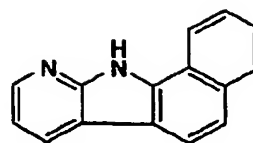
(28)

⁵³
XVII-5

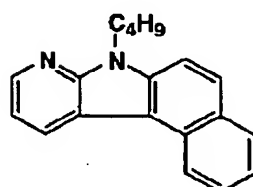


XVII-6

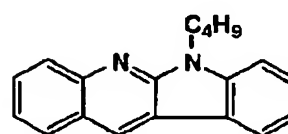
⁵⁴



XVII-7

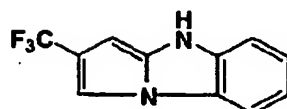


XVII-8

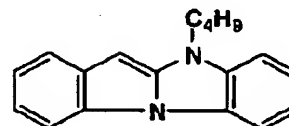


【0080】

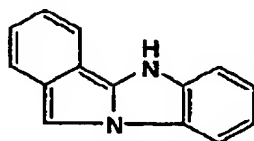
XVIII-1



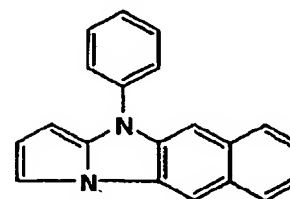
* * 【化48】
XVIII-2



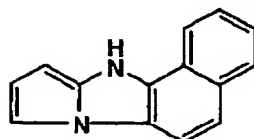
XVIII-3



XVIII-4



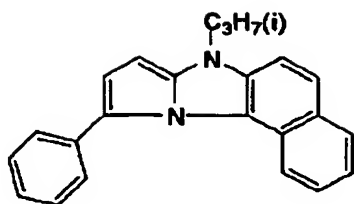
XVIII-5



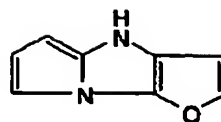
【0081】

【化49】

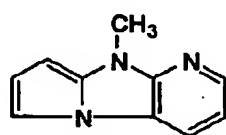
(29)

⁵⁵
 XVIII-6


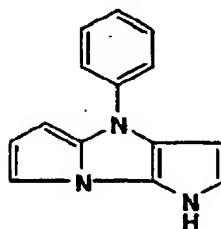
XVIII-7

⁵⁶

XVIII-8

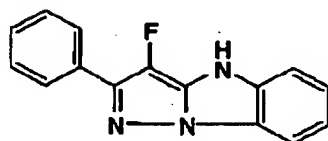
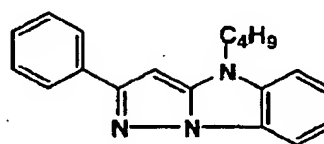


XVIII-9

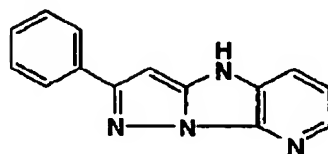


【0082】

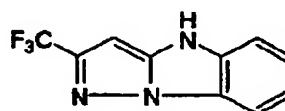
XIX-1


 * * 【化50】
 XIX-2


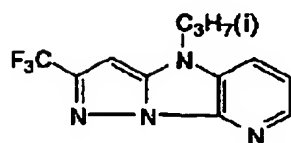
XIX-3



XIX-4



XIX-5

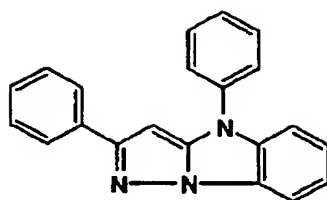


【0083】

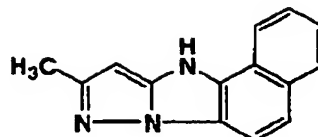
【化51】

(30)

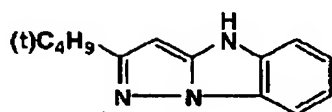
⁵⁷
XIX-6



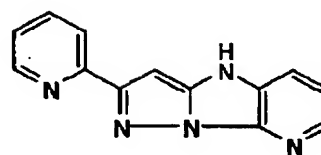
⁵⁸
XIX-7



XIX-8

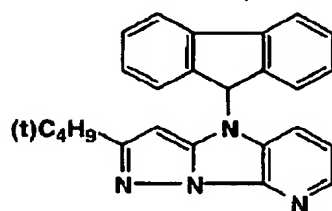


XIX-9

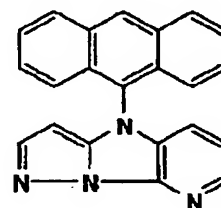


【0084】

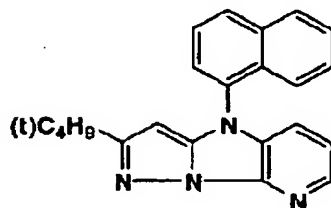
XIX-10



* 20 * 【化52】
XIX-11



XIX-12

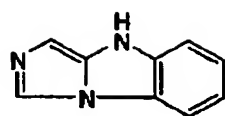


【0085】

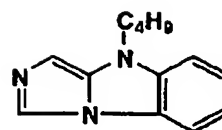
【化53】

(31)

XX-1 ⁵⁹



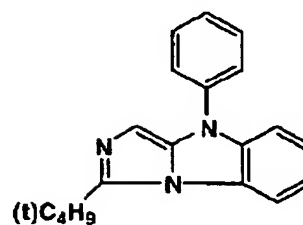
XX-2 ⁶⁰



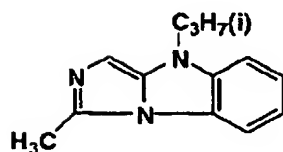
XX-3



XX-4



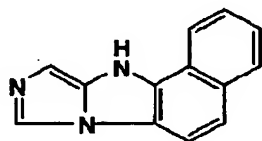
XX-5



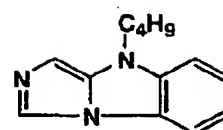
【0086】

XX-6

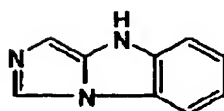
* * 【化54】
XX-7



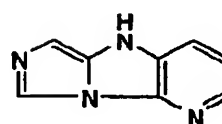
XX-8



XX-9

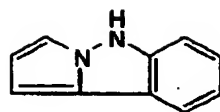


【0087】

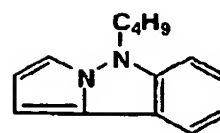


【化55】

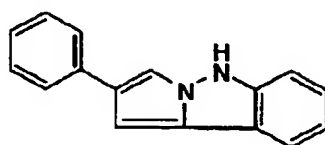
(32)

⁶¹
 XXI-1


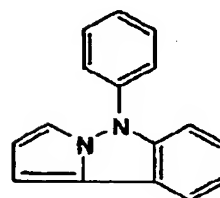
XXI-2

⁶²

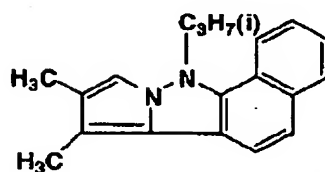
XXI-3



XXI-4

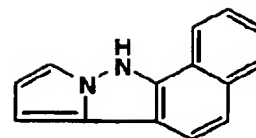
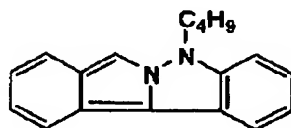


XXI-5

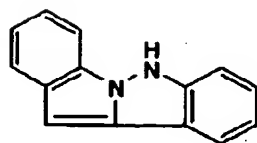


【0088】

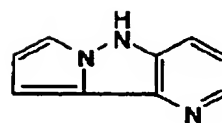
XXI-6

* * 【化56】
XXI-7

XXI-8



XXI-9

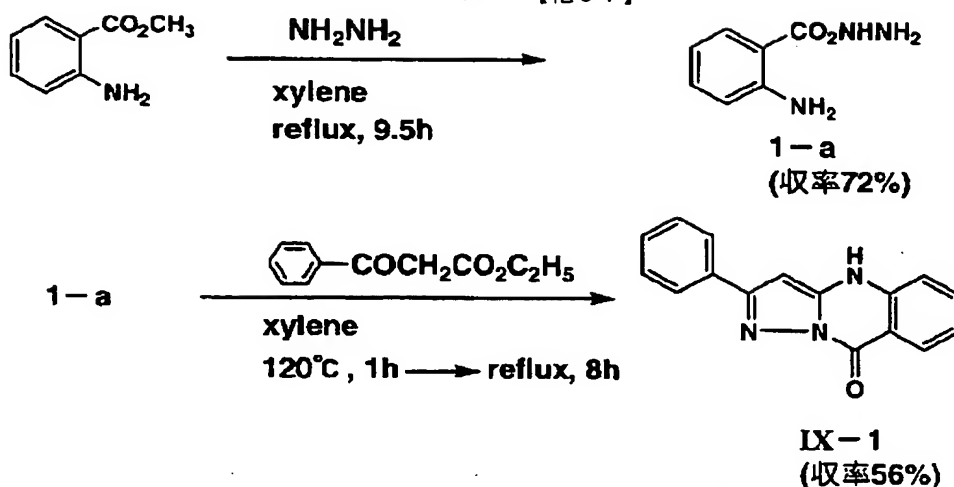


【0089】以下に本発明の一般式 (I) ~ (XXI) で

50 表される化合物の例示化合物の合成例を示す。

(33)

1. 化合物IX-1の合成
合成経路



【0091】アントラニル酸メチルエステル90.6gをキシレン中、含水ヒドラジン54mlとともに加熱還流下9.5時間反応させた。その後溶媒を減圧留去し、少量のエタノールを加えて粗結晶を得た。さらにエタノールで再結晶すると中間体1-aが64.9g (収率72%) で得られた。

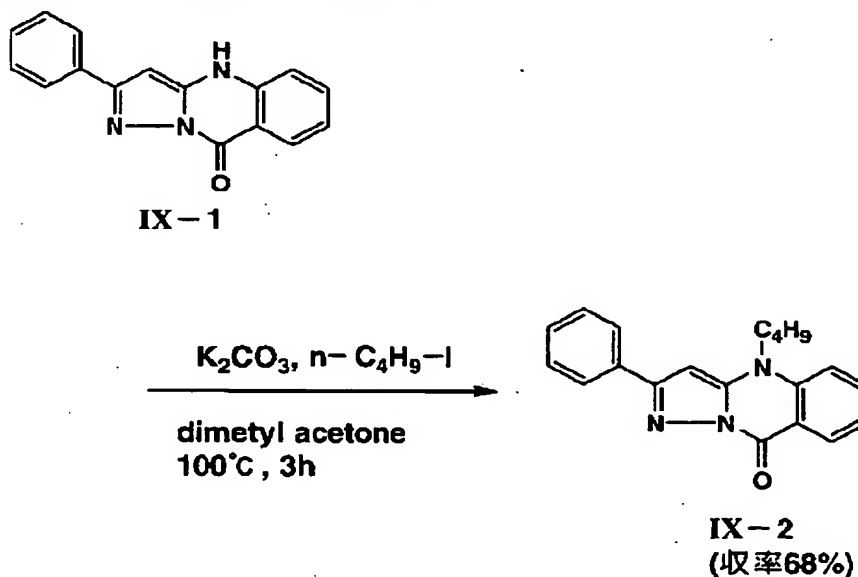
【0092】次に15.0gの中間体1-aと21.0gのエチルベンゾイルアセテートをキシレン中120°Cで一時間反応させ、その後さらに還流下8時間反応させた。この際生成する水とエタノールを留去した。放冷後 ※

※析出した結晶を濾取した。さらにこの結晶をN, N-ジメチルホルムアミドとメタノールの混合溶媒で再結晶することにより化合物 (IX-1) が14.7g (収率56%) 得られた。NMRおよびマススペクトルにより、目的化合物 (IX-1) であることを確認した。

2. 化合物IX-2の合成

合成経路

【0093】
【化58】

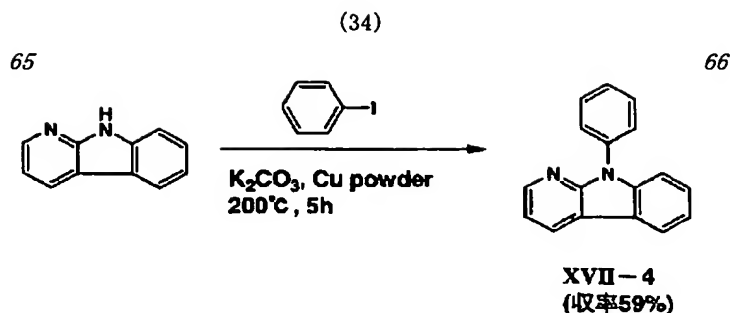


【0094】化合物 (IX-1) 1.18gをジメチルアセトン中、炭酸カリウム1.33g及びヨウ化n-ブチル1.00gとともに3時間100°Cで反応させた。その後水開けし、1N塩酸で中和した。生成物を濾取しアセトニトリルで再結晶することで、化合物 (IX-2) が、0.97g (68%) 得られた。NMRおよびマス

スペクトルにより、目的化合物 (IX-2) であることを確認した。

3. 化合物XVII-4の合成

【0095】
【化59】



【0096】化合物XVII-4は文献Carmen Avendano, et al., J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2, Vol 8, (1993), P1547-1555に記載の方法で合成した。

【0097】本発明において有機EL素子は、基本的には一対の電極の間に発光層を挟持し、必要に応じ正孔注入層や電子注入層を介在させた構造を有する。具体的には、

- (i) 陽極／発光層／陰極
 - (ii) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
 - (iii) 陽極／発光層／電子注入層／陰極
 - (iv) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- などの構造がある。

【0098】上記発光層は(1)電界印加時に、陽極又は正孔注入層により正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、(2)注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、(3)電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。ただし、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、少なくともどちらか一方の電荷を移動させる機能を有するものが好ましい。この発光層に用いられる発光材料の種類については特に制限はなく、従来有機EL素子における発光材料として公知のものをを用いることができる。このような発光材料は主に有機化合物であり、所望の色調により、例えば、Macromol. Symp. 125巻17頁から26頁に記載の化合物が挙げられる。

【0099】上記材料を用いて発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜化することにより形成することができるが、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで、分子堆積膜とは、上記化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の熔融状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜(分子累積膜)と凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区別することができる。

【0100】また、この発光層は、特開昭57-51781号に記載されているように、樹脂などの結着材と共に上記発光材料を溶剤に溶かして溶液としたのち、これ

をスピンコート法などにより薄膜化して形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は5nm～5μmの範囲である。このEL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、SnO₂、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。上記陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100μm以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmの範囲で選ばれる。

【0101】一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al₂O₃)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属などが挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化などに対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えばマグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al₂O₃)混合物、リチウム/アルミニウム混合物などが好適である。上記陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10nm～1μm、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過

(35)

67

させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光効率が向上し好都合である。

【0102】次に、必要に応じて設けられる正孔注入層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、そのうえ、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子となる。この正孔注入層の材料（以下、正孔注入材料という）については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0103】上記正孔注入材料は、正孔の注入、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。この正孔注入材料としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマーなどが挙げられる。正孔注入材料としては、上記のものを使用することができるが、ボルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0104】上記芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル；N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン（TPD）；2, 2-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）プロパン；1, 1-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン；N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル；1, 1-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）-4-フェニルシクロヘキサン；ビス（4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル）フェニルメタン；ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）フェニルメタン；N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ（4-メトキシフェニル）-4, 4'-ジアミノビフェニル；N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル；4, 4'-ビス（ジフェニルアミノ）ビフェニル；N, N, N-トリ（*p*-トリル）アミ

68

ン；4-（ジ-*p*-トリルアミノ）-4'-[4-（ジ-*p*-トリルアミノ）スチリル]スチルベン；4-N, N-ジフェニルアミノ-（2-ジフェニルビニル）ベンゼン；3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン；N-フェニルカルバゾール、さらには、米国特許第5, 061, 569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば4, 4'-ビス〔N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ〕ビフェニル（NPD）、特開平4-308688号に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4"-トリス〔N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ〕トリフェニルアミン（MTDATA）などが挙げられる。

【0105】また、*p*-型-Si、*p*-型-SiCなどの無機化合物も正孔注入材料として使用することができる。この正孔注入層は、上記正孔注入材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm～5μm程度である。この正孔注入層は、上記材料の一種又は二種以上からなる一層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0106】さらに、必要に応じて用いられる電子注入層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。この電子注入層に用いられる材料（以下、電子注入材料という）の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキソ誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体などが挙げられる。また、特開昭59-194393号公報に記載されている一連の電子伝達性化合物は、該公報では発光層を形成する材料として開示されているが、本発明者らが検討の結果、電子注入材料として用いることが分かった。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子注入材料として用いることができる。また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq）、トリス（5, 7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5, 7-ジブromo-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）

(36)

69

亜鉛 (Zn) など、及びこれらの金属錯体の中心金属が In、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga 又は Pb に置き替わった金属錯体も電子注入材料として用いることができる。その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基などで置換されているものも電子注入材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も電子注入材料として用いることができるし、正孔注入層と同様に n 型-Si、n 型-SiC などの無機半導体も電子注入材料として用いることができる。

【0107】この電子注入層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子注入層としての膜厚は特に制限はないが、通常は 5 nm ~ 5 μ m の範囲で選ばれる。この電子注入層は、これらの電子注入材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0108】次に、有機EL素子を作製する好適な例を説明する。例として、前記の陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1 μ m 以下、好ましくは 10 ~ 200 nm の範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、発光層、電子注入層の材料からなる薄膜を形成させる。

【0109】本発明の一般式 (I) ~ (XXI) で表される化合物のアニオンと金属カチオンの塩は、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子注入層、電子輸送層のいずれの層に含まれてもよく、単独あるいは他の化合物と層を形成することが出来る。

【0110】薄膜化の方法としては、前記の如くスピコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。薄膜化に、真空蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度 50 ~ 450 $^{\circ}$ C、真空度 10^{-6} ~ 10^{-3} Pa、蒸着速度 0.01 ~ 50 nm/秒、基板温度 -50 ~ 300 $^{\circ}$ C、膜厚 5 nm ~ 5 μ m の範囲で適宜選ぶことが望ましい。

【0111】これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1 μ m 以下好ましくは 50 ~ 200 nm の範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、作製順序を逆にして、

70

陰極、電子注入層、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られた有機EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧 5 ~ 40 V 程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

10 【0112】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0113】実施例 1

(1-1) 比較用の有機EL素子の作製

陽極としてガラス板上にITO (インジウムチンオキsid) を 150 nm 成膜した基板 (NHテクノロジー社製 NA-45) にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行なった。

【0114】この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートに、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス (3-メチルフェニル) [1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン (TPD) 200 mg を入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに比較化合物 Q-1 を 200 mg 入れ、さらに別のモリブデン製抵抗加熱ボートにトリス (8-ヒドロキシキノリナート) アルミニウム (Alq3) を 200 mg 入れ、真空蒸着装置に取付けた。次いで、真空槽を 4×10^{-4} Pa まで減圧した後、TPD の入った前記加熱ボートに通電して、220 $^{\circ}$ C まで加熱し、蒸着速度 0.1 ~ 0.3 nm/sec で透明支持基板に蒸着し、膜厚 60 nm の正孔注入層を設けた。さらに、化合物 Q-1 の入った前記加熱ボートに通電して 220 $^{\circ}$ C まで加熱し、蒸着速度 0.1 ~ 0.3 nm/sec で前記正孔注入層上に蒸着して膜厚 40 nm の発光層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。さらに、Alq3 の入った前記加熱ボートに通電して 250 $^{\circ}$ C まで加熱し、蒸着速度 0.1 nm/sec で前記発光層の上に蒸着して膜厚 20 nm の電子注入層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。

【0115】次に、真空槽をあげ、電子注入層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクを設置し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートにマグネシウム 3 g を入れ、タングステン製の蒸着用バスケットに銀を 0.5 g 入れ、再び真空槽を 2×10^{-4} Pa まで減圧した後、マグネシウム入りのボートに通電して蒸着速度 1.5 ~ 2.0 nm/sec でマグネシウムを蒸着し、この際、同時に銀のバスケットを加熱し、蒸着速度 0.1 nm/sec で銀を蒸着し、前記マグネシウムと銀との混合物から

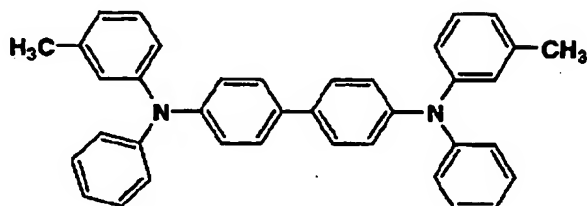
(37)

71

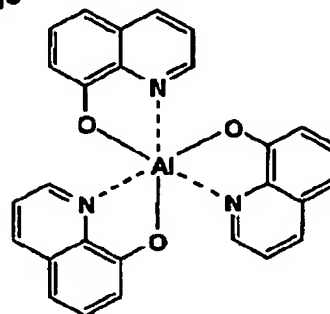
なる対向電極とすることにより、比較用の有機EL素子OLED-1を作製した。

【0116】さらに上記において、化合物Q-1を化合物Q-2に置き換えた以外は全く同じ方法で比較用の有機EL素子OLED-2を作製した。

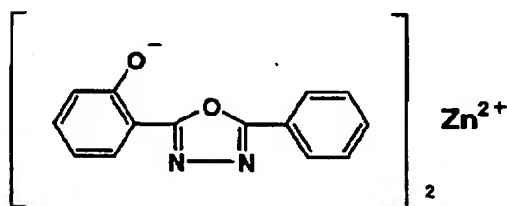
TPD



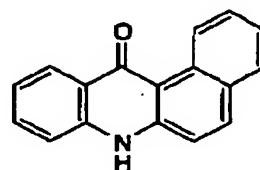
Alq3



化合物Q-1



化合物Q-2



【0119】(1-2) 本発明の有機EL素子の作製
上記(1-1)での比較用の有機EL素子OLED-1
の作製において、化合物Q-1を表1、表2に示す本発
明の化合物に置き換える以外は有機EL素子OLED-
1と全く同じ方法で本発明の有機EL素子OLED-3
~OLED-36を作製した。

【0120】本発明の有機EL素子OLED-3~OL
ED-36および比較用の有機EL素子OLED-1と
OLED-2に、素子のITO電極を陽極、マグネシウ

*【0117】上記で使用したTPD、Alq3、化合物
Q-1および化合物Q-2の構造を以下に示す。

【0118】

【化60】

*

ムと銀からなる対向電極を陰極として直流10ボルトを
印加し発光輝度を測定評価した。比較の有機EL素子O
LED-1の最高発光輝度を1.0としたときの有機E
L素子試料それぞれの最高発光輝度の比の値(相対値)
を表1、表2に示す。

【0121】以上の経過および結果を表1、表2に示
す。

【0122】

【表1】

30

(38)

73

74

有機 EL 素子 試料 No.	発光層の化合物	最高到達輝度	備考
OLED-1	Q-1	1.0	比較
OLED-2	Q-2	1.2	比較
OLED-3	II-2	14	本発明
OLED-4	III-8	15	本発明
OLED-5	IV-2	17	本発明
OLED-6	IV-9	17	本発明
OLED-7	V-6	15	本発明
OLED-8	V-7	16	本発明
OLED-9	VI-2	16	本発明
OLED-10	VI-8	17	本発明
OLED-11	VII-4	18	本発明
OLED-12	VII-8	16	本発明
OLED-13	VIII-2	17	本発明
OLED-14	VIII-8	18	本発明
OLED-15	IX-2	17	本発明
OLED-16	IX-6	18	本発明
OLED-17	IX-10	18	本発明
OLED-18	IX-12	17	本発明
OLED-19	X-4	19	本発明
OLED-20	X-7	17	本発明
OLED-21	XI-4	18	本発明
OLED-22	XI-7	19	本発明

【0123】

* * 【表2】

有機 EL 素子 試料 No.	発光層の化合物	最高到達輝度	備考
OLED-23	XIV-2	17	本発明
OLED-24	XIV-9	15	本発明
OLED-25	XV-6	16	本発明
OLED-26	XV-7	17	本発明
OLED-27	XVII-1	17	本発明
OLED-28	XVII-5	18	本発明
OLED-29	XVII-2	17	本発明
OLED-30	XVIII-4	18	本発明
OLED-31	XIX-5	18	本発明
OLED-32	XIX-11	19	本発明
OLED-33	XX-4	18	本発明
OLED-34	XX-7	17	本発明
OLED-35	XXI-4	16	本発明
OLED-36	XXI-5	18	本発明

【0124】表1、表2から明らかなように、本発明の化合物を（発光層として）使用した有機EL素子が、高輝度の発光を示すことが明かである。

【0125】実施例2

（2-1）本発明の有機EL素子の作製

陽極としてガラス板上にITOを150nm成膜した基板（NHテクノグラス社製NA-45）にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行なった。

【0126】この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、真空槽を 4×10^{-4} Pa

まで減圧した後、TPDを蒸着速度0.1~0.3nm/secで透明支持基板に蒸着し、膜厚60nmの正孔注入層を設けた。さらに、下記構造のビス（2-メチル-8-キノリノラート）（4-フェニルフェノラート）、アルミニウムと本発明の化合物III-5を異なる蒸着源から、蒸着速度0.1~0.3nm/secで前記正孔注入層上に質量比100:1で共蒸着して膜厚40nmの発光層を設けた。さらに、Alq3の入った前記加熱ポートを通电して250℃まで加熱し、蒸着速度0.1nm/secで前記発光層の上に蒸着して膜厚20nmの電子注入層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。さらにその上に、マグネシウムと銀を異なる

(39)

75

蒸着源から、蒸着速度1.5～2.0nm/secで質量比6:1で共蒸着して、前記マグネシウムと銀との混合物からなる対向電極とすることにより、本発明の有機

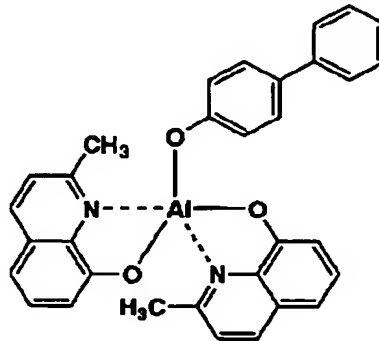
ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(4-フェニルフェノラート)アルミニウム

76

*EL素子OLED-37を作製した。

【0127】

* 【化61】



【0128】さらに上記において、化合物III-5を化合物IX-1、IX-4、XVI-3、XVIII-3、XIX-9及びXX-8に置き換える以外は全く同じ方法で本発明の有機EL素子OLED-38～OLED-43を作製した。

(2-2) 比較用の有機EL素子の作製

上記(2-1)での本発明の有機EL素子OLED-37の作製において、化合物III-5を使用せずに、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(4-フェニルフェノラート)アルミニウム(A1q3)だけを用いて40nmの厚さに蒸着し、発光層とした以外はOLED-37と全く同じ方法で比較用の有機EL素子OLED- ※

※44を作製した。

【0129】本発明の有機EL素子OLED-37～OLED-43および比較用の有機EL素子OLED-44に、素子のITO電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として、直流10ボルトを印加し発光輝度を測定評価した。比較の有機EL素子OLED-44の最高発光輝度を1.0としたときの有機EL素子試料それぞれの最高発光輝度の比の値(相対値)を表3に示す。

【0130】以上の経過および結果を表3に示す。

【0131】

【表3】

有機EL素子 試料 No.	共蒸着する化合物	最高到達輝度	備考
OLED-37	III-5	15	本発明
OLED-38	IX-1	17	本発明
OLED-39	IX-4	18	本発明
OLED-40	XVI-3	16	本発明
OLED-41	XVIII-3	17	本発明
OLED-42	XIX-9	18	本発明
OLED-43	XX-8	16	本発明
OLED-44	なし	1.0	比較

【0132】表3から明らかなように、本発明の化合物を(ドーピング材料として)使用した有機EL素子が、高輝度の発光を示すことが明かである。

【0133】実施例3

本発明の化合物(IV-2、VII-7、VIII-2、IX-10、X-4、XVII-7、XVIII-2、XIX-6、XX-7)のみをITO上にスピコートした後に陰極を蒸着した

単層構成の有機EL素子試料でも、10～18Vの電圧で青から緑に発光することがわかった。

40 【0134】

【発明の効果】本発明により、高輝度に発光する新規な有機エレクトロルミネッセンス素子材料および有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。